

UNIVERSITÉ DE PARIS
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
ANNÉE 1910-1911 — N° 2.

ÉTUDE PHYSIQUE ET CHIMIQUE
DES
PEPTONES IODÉES
ET DE QUELQUES
Peptones Commerciales

THÈSE
Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le Décembre 1910

PAR
Charles-Georges PÉPIN
Pharmacien de 1^{re} Classe

JURY { MM. BERTHELOT, *Président.*
 MOUREU, *Professeur.*
 DELÉPINE, *Agrégé.*

PARIS
IMPRIMERIE CHAPONET (JEAN CUSSAG)
7 — RUE BLEUE — 7

1910

UNIVERSITÉ DE PARIS
~~~~~  
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE  
ANNÉE 1910-1911 — N° 2.

---

ÉTUDE PHYSIQUE ET CHIMIQUE  
DES  
**PEPTONES IODÉES**  
ET DE QUELQUES  
**Peptones Commerciales**

---

**THÈSE**  
Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris  
(*PHARMACIE*)

*Présentée et soutenue le    Décembre 1910*

PAR

**Charles-Georges PÉPIN**

Pharmacien de 1<sup>re</sup> Classe

---

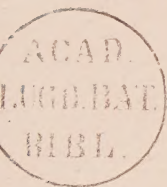
JURY { MM. BERTHELOT, *Président.*  
MOUREU, *Professeur.*  
DELÉPINE, *Agrégé.*

---

PARIS  
IMPRIMERIE CHAPONET (JEAN CUSSAC)

7 — RUE BLEUE — 7

1910



# PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

## ADMINISTRATION

MM. GUIGNARD, Directeur, Membre de l'Institut. O. \* \* I.  
BOUCHARDAT, Assesseur. O. \*, \* I.  
E. MUSSON, Secrétaire \* I.

## PROFESSEURS

|                                            |                            |
|--------------------------------------------|----------------------------|
| MM. BOUCHARDAT, O. *, * I.                 | Hydrologie et minéralogie. |
| GUIGNARD, Membre de l'Institut, O. *, * I. | Botanique générale.        |
| VILLIERS, *, * I.                          | Chimie analytique.         |
| BOURQUELOT, *, * I.                        | Pharmacie galénique.       |
| GAUTIER, *, * I.                           | Chimie minérale.           |
| RADAIS, * I.                               | Cryptogamie.               |
| BEHAL, O. *, * I.                          | Chimie organique.          |
| PERROT, *, * I.                            | Matière médicale.          |
| COUTIÈRE, * I.                             | Zoologie.                  |
| BERTHELOT, * I.                            | Physique.                  |
| GRIMBERT, * I.                             | Chimie biologique.         |
| MOUREU, *, * I.                            | Pharmacie chimique.        |
| LEBEAU, * I.                               | Toxicologie.               |

*Professeurs honoraires :* MM. MARCHAND, \* I; JUNGFLEISCH, O. \*, \* I.

## AGRÉGÉS EN EXERCICE

|                   |                  |
|-------------------|------------------|
| MM. GUERBET, * I. | MM. GUÉRIN, * I. |
| DELÉPINE, * I.    | GUÉGUEN, * I.    |
| VALEUR, * A.      | LUTZ, * I.       |
| BOUGAULT, * A.    | HÉRISSEY, * I.   |
| TASSILLY, * I.    |                  |

## CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

|                   |                    |
|-------------------|--------------------|
| MM. DEFACQZ, * I. | Chimie générale.   |
| COUSIN, * I.      | Chimie analytique. |
| SOUÈGES, * A.     | Micrographie.      |
| MOURLOT, * I.     | Physique.          |
| BARTHELAT, * I.   | Microbiologie.     |

*Chef du Laboratoire des examens pratiques :* M. JAVILLIER, \* A.

*Bibliothécaire en chef :* M. DORVEAUX, \* I.

# ÉTUDE PHYSIQUE ET CHIMIQUE DES PEPTONES IODÉES

ET DE QUELQUES

## Peptones Commerciales

Depuis une dizaine d'années, l'arsenal thérapeutique s'est enrichi d'un certain nombre de médicaments iodés qui jouissent d'un grand crédit auprès du corps médical.

Les anciens, qui n'avaient que l'observation des effets pour guider leur empirisme, avaient reconnu les propriétés médicinales d'un certain nombre de drogues que l'on a su, depuis, contenir de l'iode. De sorte que l'iode fut un médicament, longtemps avant d'être connu.

L'étude scientifique de ses propriétés physiques et chimiques ne fit qu'accroître la faveur dont on l'entourait depuis longtemps sans le savoir. On utilisa sa grande facilité de combinaison et on l'administra soudé avec des matières minérales : potassium, sodium, etc., ou avec des matières organiques d'origine végétale.

Était-ce un progrès? Les thérapeutes disent oui. Il faut les croire.

Sans doute les résultats obtenus sont plus réguliers et plus grands qu'avec les préparations de la vieille pharmacopée. Cela est dû au dosage rigoureux des produits administrés et à la constance de leur composition. Aujourd'hui, le malade absorbe une quantité d'iode exactement connue, alors qu'autrefois les conditions de préparation des médicaments iodés étaient telles, que leur teneur en iode devait être extraordinairement variable.

Après avoir préconisé les combinaisons minérales d'origine végétale, on a songé à obtenir des matières animales iodées.

On s'est adressé d'abord aux matières les plus complexes, puis à d'autres plus simples.

C'est ainsi que sont apparues les albumines iodées et enfin les peptones iodées.

Dans cette dernière classe de médicaments, les uns sont donnés par les fabricants, droguistes ou spécialistes, comme des combinaisons d'iode et de peptone, les autres comme de l'iode colloïdal, ou des composés iodés à l'état colloïdal, sans renseignements plus précis sur leur nature.

Les propriétés thérapeutiques annoncées sont sensiblement les mêmes ; mais, cependant, la posologie diffère de l'un à l'autre.

Les opinions les plus contradictoires sont émises sur leur constitution physique ou chimique. Tel, qui est annoncé par le fabricant comme étant de l'iode colloïdal, est considéré, en dehors de lui, simplement comme une solution de peptone iodée et inversement.

Etant données, d'un côté, la vogue croissante de cette médication qui tend de plus en plus à remplacer les iodures alcalins et les autres combinaisons iodées ou iodurées, de l'autre, l'absence, ou presque, de renseignements précis sur la constitution et la composition exactes de cette classe de médicaments, nous avons pensé que son étude physico-chimique et chimique présenterait quelque intérêt.

Nous avons soumis cette opinion à M. le professeur D. Berthelot, qui a approuvé nos vues, et a bien voulu nous autoriser à entreprendre ce travail au laboratoire de physique de l'Ecole de pharmacie. Nous lui exprimons ici toute notre gratitude pour son bienveillant accueil et ses conseils si éclairés.

Sous la direction de M. Mourlot, chef des travaux pratiques de physique, nous avons pu déterminer quelques-unes des constantes physiques des produits que nous avons étudiés. Nous le remercions particulièrement pour toutes les facilités qu'il nous a procurées dans l'exécution technique de toute la partie physique de nos recherches.

Il nous reste à remercier M. Delépine, agrégé, qui a bien voulu nous accorder l'hospitalité à ses côtés et qui s'est intéressé aux recherches chimiques que comportait le sujet, sans nous ménager les conseils.

Grâce à ces concours précieux, nous avons pu réaliser le travail qui va suivre, travail certainement très incomplet, et non à l'abri de critiques. Mais de cela, nous seul sommes responsable et aussi la douzaine d'années qui s'est écoulée entre la date à laquelle nous avons quitté l'École, et celle à laquelle nous nous sommes remis au laboratoire.

---

## PRÉLIMINAIRES

---

La littérature scientifique est très pauvre en documents sur la constitution et les propriétés des combinaisons d'iode et de peptone.

En tête, se trouve la communication de Gilbert et Galbrun au Congrès international de thérapeutique de Paris, en 1900 (p. 493 du compte rendu). Ils indiquent la [peptone iodée comme étant un corps stable, contenant 16,5 pour 100 d'iode entièrement combiné.

C'est, disent-ils, un corps parfaitement défini, une combinaison parfaite, ne contenant pas d'iode libre. Ils signalent simplement la précipitation de l'iode par l'acide azotique et le perchlorure de fer, mais ne font pas l'étude chimique complète de cette soi-disant espèce chimique, et, par conséquent, ne donnent aucun renseignement sur la façon dont l'iode est soudé à la molécule.

Puis, viennent quelques thèses <sup>(1)</sup>, où l'action thérapeutique de divers produits organiques iodés est étudiée, mais où l'on ne trouve aucune tentative pour connaître la nature de la combinaison. Tchayan <sup>(2)</sup> dit que le produit de Galbrun contient de l'iodure et de l'iodate de sodium.

Il semble que la constitution des combinaisons de l'iode avec les matières protéiques plus complexes ait davantage intéressé les chimistes, car d'assez nombreux travaux ont été publiés sur ce sujet.

E. Lépineois <sup>(3)</sup> étudie l'action de l'iode à froid, en solution iodo-iodurée, sur la caséine et obtient un corps contenant 21,6 pour 100 d'iode et 14,15 d'azote.

Pour y mettre l'iode en évidence, il faut traiter par la soude caustique. Lépineois pense avoir obtenu un iodure de caséine iodée dans lequel une partie de l'iode est liée à la molécule par un oxygène. Par digestion pepsique ou pancréatique, l'iode passe dans les parties solubles, mais il ne dit pas sous quelle forme il s'y trouve.

Liebrecht <sup>(4)</sup> étudie l'action de l'iode à chaud sur la caséine. Il obtient une periodo-caseine à 17,8 pour 100 d'iode, dans laquelle la majeure partie de l'iode est très légèrement fixée, puisque l'hyposulfite de soude la décolore en enlevant de l'iode.

---

<sup>(1)</sup> R. BOULAIRE. Thèse pour le doctorat en médecine : *Contribution à l'étude des composés iodés organiques*. Paris, 1907. — J. CHALVIEZ. *Contribution à l'étude chimique des dérivés organiques de l'iode*. Paris, 1907.

<sup>(2)</sup> TCHAYAN. *Etude physiologique et thérapeutique des dérivés organiques de l'iode*. Thèse de doctorat en médecine. Paris, 1906.

<sup>(3)</sup> E. LÉPINOIS. *Journal de Pharmacie et Chimie*, 6<sup>e</sup> série, t. V, 15 juin 1897.

<sup>(4)</sup> LIEBRECHT. *Berich. der Chem. Gesell.*, t. XXX, p. 1824, 1897.

Il reste, après purification, 5,7 pour 100 d'iode. La periodo-caséine traitée par l'acide sulfurique à 40 pour 100 pendant deux heures, comme la glande thyroïde de Baumann, donne la caséiodine, titrant 8,7 pour 100 d'iode. Cette combinaison iodée est très stable.

Tambach <sup>(1)</sup> montre que 96 pour 100 de l'iode contenu dans la glande thyroïde du porc est précipitable à l'état de combinaison albumino-iodée, 4 pour 100 restant en solution.

Mais la thyroïdine de Baumann ne se produit pas par la digestion pepsique ou pancréatique de la glande thyroïde.

L'iode n'existe donc pas dans la glande thyroïde sous un seul et même état. Une partie y est à l'état de corps peptoniques pauvres en iode qui ne donnent pas de thyroïdine.

Blum <sup>(2)</sup> désigne sous le nom d'*albacides* les combinaisons d'albumine et d'halogène.

D'après lui, on sait qu'il y a production dans l'action de l'iode sur l'albumine, d'une part, d'acide iodhydrique et, d'autre part, d'un produit de substitution de l'iode à l'hydrogène.

Si l'on chasse l'acide formé, la molécule d'albuminoïde se prête à une nouvelle substitution. Finalement, on aboutit à un produit de teneur constante en iode substitué.

J. Minds <sup>(3)</sup> décrit sous le nom d'*eigones* des combinaisons iodées et bromées de l'albumine de l'œuf, mises dans le commerce par la maison Dieterich d'Helfenberg.

D'après lui, l'iode y est sous forme organique, car les combinaisons ont conservé les propriétés des substances protéiques. Elles sont facilement solubles ou facilement solubilisées, extrêmement peu toxiques et aseptiques.

Il en existerait trois différentes :

1° *Iodeigone proprement dite*, ou albumine iodée, insoluble dans l'eau, contient 20 pour 100 d'iode, l'acide azoteux met l'iode en liberté.

2° *L'Iodeigone sodique*, qui s'obtient en chauffant (d'après Dieterich), l'iodeigone proprement dite avec de la lessive de soude; elle est neutre, soluble dans l'eau et contient 15 pour 100 d'iode combiné à l'albumine, non au sodium.

3° *La Peptoïodeigone*, ou peptone iodée, présente les mêmes propriétés que l'iodeigone sodique.

Schmidt <sup>(4)</sup> dit que, dans l'action de l'iode sur l'albumine, il y a formation d'iodate et d'iodhydrate d'ammoniaque. Si l'on fait agir à chaud l'iode sur l'albumine végétale retirée du maïs on obtient l'iodomaisine à 37 pour 100 d'iode. En réalité, cette préparation contiendrait surtout de l'iodhydrate d'ammoniaque.

Si l'action de l'iode est continuée longtemps sur les albumines, il se produit de l'acide carbonique, de l'iodoforme, des acides acétique et formique et du phénol iodé.

---

<sup>(1)</sup> *Zeit. f. Biol.*, t. XXXVI, p. 549.

<sup>(2)</sup> *Journal de Pharmacie et Chimie*, 6<sup>e</sup> série, n° 9, 1899.

<sup>(3)</sup> *Journal de Pharmacie et Chimie*, 6<sup>e</sup> série, 1901. *Pharm. Port*, 1901, p. 2. — Voir aussi *Pharmaceutischer Zeitung*, 1898, n° 51, 52, 79; 1899, n° 87.

<sup>(4)</sup> *Zeit. Ph. Chem.*, t. XXXIV, XXXV, XXXVI.

Oswald <sup>(1)</sup> dit que ni l'hydrolyse par les acides minéraux ou la baryte, ni l'emploi de la pepsine ou de la trypsine n'ont conduit à des produits définis, tant pour l'iodothyrene que pour les albumines artificiellement iodées.

Il a préparé les dérivés iodés des diverses fractions de la peptone de Witt telles qu'on peut les isoler par la méthode de Pick <sup>(2)</sup>. Ces produits contiennent de 10,27 à 14,87 pour 100 d'iode.

Sans doute, dans tous ces produits iodés, les réactifs de l'iode métalloïdique ne permettent pas d'en décèler à l'état libre, mais aucun des travaux ci-dessus indiqués ne nous montre d'une façon certaine comment l'iode y est dissimulé.

La question est cependant fort intéressante. Elle s'est posée pour d'autres produits, notamment pour les iodotanniques, et là, elle est maintenant résolue.

Il est utile de citer les recherches faites dans ce but et les résultats obtenus, car nous trouverons plus loin au cours de ce travail des faits parallèles.

Guilliermond <sup>(3)</sup>, Barnouvin <sup>(4)</sup>, Grimbert <sup>(5)</sup>, Vigneron <sup>(6)</sup>, croient à une véritable combinaison entre le tannin et l'iode, une partie s'introduisant dans la molécule tannique, une autre donnant de l'acide iodhydrique; le tannin étant transformé en acides gallique et ellagique.

Barnouvin <sup>(7)</sup> pense que l'iode donne des acides galliques mono, bi, et peut-être triiodés, dans lesquels l'iode est fixé, non sur le noyau benzénique, mais aux dépens des oxhydriles phénoliques, une autre partie pouvant être dissimulée par les principes salins (comme dans l'hypophosphite de soude?).

D'autres auteurs pensent que, dans le sirop iodotannique, la composition serait variable suivant le mode de préparation. Si la réaction s'est faite hors la présence de sucre, on aurait les composés iodotanniques indiqués plus haut; dans le cas contraire la plus grande partie serait dissimulée par le sucre interverti. Grelot <sup>(8)</sup> a, en effet, montré que les matières sucrées peuvent dissimuler l'iode.

Ce sont les Anglais Power et Schedden <sup>(9)</sup> qui ont résolu définitivement la question et montré que l'iode agit uniquement comme oxydant à l'égard du tannin en se transformant lui-même en acide iodhydrique.

Douris <sup>(10)</sup> a titré l'acidité du sirop iodotannique. Il trouve qu'elle correspond à une quantité d'acide iodhydrique telle qu'elle exige la transformation presque totale de l'iode en acide iodhydrique.

Il a également titré l'iode à l'état d'acide iodhydrique dans la solution iodotannique et dans le sirop, par l'acide azoteux. Il trouve respectivement 83,46 et 85,68 pour 100 de l'iode total. L'acide iodique lui fournit des résultats légèrement inférieurs. Enfin tout l'iode est précipité au bain-marie par l'azotate d'argent en présence d'acide azotique. Par conséquent, à côté de l'acide iodhydrique libre en

---

<sup>(1)</sup> *Beitr. Chem. Ph. und Path.*, t. III, p. 390-416. 1903.

<sup>(2)</sup> *Zeit. Ph. Chem.*, t. XXIV, p. 246.

<sup>(3)</sup> *Journ. Ph. et Ch.*, 3<sup>e</sup> sér., 1854, p. 280-285.

<sup>(4)</sup> *Rép. de Ph.*, 1896, p. 145-150.

<sup>(5)</sup> *Journ. Ph. et Ch.*, 6<sup>e</sup> sér., n° 20, 1904, p. 153.

<sup>(6)</sup> *Journ. Ph. et Ch.*, 6<sup>e</sup> sér., n° 21, 1905, p. 358.

<sup>(7)</sup> Thèse de doctorat de l'Université (Pharmacie). Paris, 1900.

<sup>(8)</sup> *Journ. de Ph. et Ch.*, 6<sup>e</sup> série, n° 24, 1906, p. 157.

<sup>(9)</sup> *Year-book of Pharmacy and transaction of the British pharmaceutical Conference*. 1901, p. 466.

<sup>(10)</sup> *Bull. Soc. Pharm.*, t. XVI, n° du 4 avril 1909.

quantité prépondérante, se trouve une petite quantité d'une combinaison iodée que l'azotate d'argent est seul capable d'attaquer.

Pour pouvoir se faire de la constitution des matières protéiques iodées une idée présentant quelque clarté, il faut envisager d'abord la constitution des matières protéiques elles-mêmes.

De très importants travaux ont été publiés et cependant nos connaissances sur ce sujet sont encore bien vagues et les faits définitivement acquis bien peu nombreux.

M. Javillier, dans sa thèse d'agrégation<sup>(1)</sup>, a résumé tous les travaux faits en vue d'arriver à connaître la constitution des produits de la digestion des matières protéiques. On y trouvera tous les renseignements bibliographiques utiles. Il a montré toutes les conceptions que se sont faites les divers savants qui ont étudié cette question si complexe.

Avant d'arriver aux travaux de Fischer qui y jettent un jour nouveau, nombreux sont ceux qui pensaient qu'une peptone était une espèce chimique parfaitement définie. Certains chimistes vont jusqu'à déterminer leur composition centésimale, leur formule brute, et même à donner certaines constantes physiques, comme le pouvoir rotatoire.

Ainsi Adler<sup>(2)</sup> donne le pouvoir rotatoire  $-67^{\circ}36$  d'une hétéroalbumose, et  $-71^{\circ}73$  d'une protoalbumose. Muhle<sup>(3)</sup> sépare deux peptones auxquelles il attribue les formules  $C^{21}H^{34}N^6O^9$  et  $C^{21}H^{36}N^6O^9$ , dont les pouvoirs rotatoires sont respectivement  $-36^{\circ}36$  et  $-20^{\circ}17$  à  $-24^{\circ}83$ .

Neumann<sup>(4)</sup> pense avoir trouvé, par l'étude de leur conductibilité électrique, une preuve de leur individualité chimique. D'après lui, les « fibrines peptones » seraient des acides tribasiques faibles et des bases biacides faibles.

Récemment Stookey<sup>(5)</sup>, Raper<sup>(6)</sup> et Rogozinski<sup>(7)</sup> ont encore essayé d'isoler quelques combinaisons définies. Les deux derniers ont pu isoler de la lysine, acide glutannique, proline, leucine et tyrosine, de l'histidine, de l'arginine et des acides monoaminés.

Enfin, en faisant agir la pepsine pendant un temps très long, on a eu des résultats contradictoires.

Lauron<sup>(8)</sup>, Malfatti<sup>(9)</sup>, Salaskin<sup>(10)</sup>, Kowalewsky<sup>(11)</sup>, Langstein<sup>(12)</sup>, obtiennent des corps cristallisés identiques à ceux que donne la digestion trypsique. Mais inversement, E. Abderhalden et Rostocki<sup>(13)</sup>, Hans Fischer<sup>(14)</sup>, Zung<sup>(15)</sup>, Pfaund-

---

(1) JAVILLIER. Thèse d'agrégation : *Sur les ferments protéolytiques et leurs dérivés*, 1909.

(2) ADLER. *Inaug. dissert.* Leipzig, 1907.

(3) MUHLE. *Dissert.* Leipzig, 1901.

(4) NEUMANN. *Zeit. Ph. Chem.*, t. XLV, p. 216, 1905.

(5) STOOKEY. *Hofm. Beitr.*, t. VII, p. 590, 1906.

(6) RAPER. *Hofm. Beitr.*, t. IX, p. 168, 1907.

(7) ROGOZINSKI. *Hofm. Beitr.*, p. 229-241, 1908.

(8) LAURON. *Zeit. Ph. Ch.*, t. XXVI, p. 513, 1898. — T. XXXIII, p. 312, 1907.

(9) MALFATTI. *Zeit. Ph. Ch.*, t. XXXI, p. 43, 1900.

(10) SALASKIN. *Zeit. Ph. Ch.*, t. XXXII, p. 592, 1901.

(11) KOWALEWSKY. *Zeit. Ph. Ch.*, t. XXXVIII, p. 567, 1903.

(12) LANGSTEIN. *Hofm. Beitr.*, t. I, p. 507, 1901. T. II, p. 229, 1902.

(13) E. ABDERHALDEN et ROSTOCKI. *Zeit. Ph. Ch.*, t. XLIV, p. 245, 1905.

(14) HANS FISCHER. *Brochim. Centralbl.*, t. VII, p. 713, 1908.

(15) ZUNG. *Zeit. Ph. Ch.*, t. XXXVIII, p. 132, 1899.

ler<sup>(1)</sup> ne peuvent isoler les corps cristallisés signalés par les savants précédents.

Il est probable que les premiers observateurs les ont trouvés parce que la pepsine qu'ils ont employée n'était pas exempte de trypsine, ou que, vu la longueur de la digestion, leurs liquides ne sont pas restés stériles.

En résumé, ces travaux montrent que les groupements créés par Kühne ont quelque chose d'artificiel et que la division en albumoses et peptones est bien fragile.

D'ailleurs, Fischer a effectué la synthèse des polypeptides et il a pu faire le octodecapeptide de poids moléculaire 1213, dont les propriétés rappellent de très près celles des albumoses. Cette similitude est surtout grande pour ceux qui renferment de la tyrosine comme le *L. leucyl-triglicyl-L. tyrosine*.

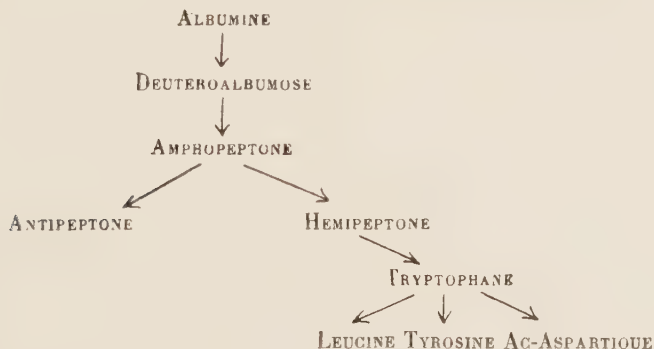
On sait aussi, maintenant, que les caractères de précipitation tiennent à la nature des groupements amino-acides qui entrent dans la structure de la molécule et non pas à la grandeur de celle-ci.

Nous savons que la digestion tryptique va plus loin que la digestion pepsique dans la dégradation des matières protéiques.

La trypsine, en effet, produit très rapidement des corps cristallisables, leucine et tyrosine, puis toute une série d'espèces chimiques qui ne possèdent plus aucune des propriétés des albumines, ni des peptones. Ce sont des acides mono et diaminés.

D'après la théorie classique de Neumeister, l'amphopeptone de Kühne (pepsique) serait dédoublée en hémipeptone, dont la destruction continue par la trypsine et en anti-peptone qui résiste à la trypsine.

Neumeister résume sa théorie dans le schéma suivant :



On obtient finalement une longue série de corps qui sont :

des acides monoaminés (monobasiques),

- oxyaminés (monobasiques),
- monoaminés (bibasiques),
- diaminés (monobasiques),
- diaminé (bibasique à chaîne ouverte ou fermée),

---

(1) PFAUNDLER, *Zeit. Ph. Ch.*, t. XXX, p. 90, 1900.

le noyau étant benzénique, pyrrolique, indolique, imidazolique ou piperazinique.

Siegfried <sup>(1)</sup> a étudié l'antipeptone. Il isole de la fibrine deux antipeptones  $\alpha$  et  $\beta$  dont Muller a déterminé le pouvoir rotatoire.

| $\alpha$                  | $\beta$                   |
|---------------------------|---------------------------|
| $[\alpha] = -24^{\circ}5$ | $[\alpha] = -32^{\circ}4$ |
| $C^{10}H^{17}N^3O^5$      | $C^{11}H^{18}N^3O^5$      |

Kruger <sup>(2)</sup> retire de la gélatine une antipeptone  $[\alpha] = -100^{\circ}8$ .

Fischer <sup>(3)</sup> et Abderhalden <sup>(4)</sup> ont isolé de la fibroïne de la soie, la glycine, l'alanine.

Fischer montre que le mode de liaison des acides aminés, tel qu'il est dans les polypeptides, est identique à celui des substances protéiques elles-mêmes. L'action de la trypsine y est en effet la même que sur les protéines. L'hydrolyse se fait en donnant naissance aux mêmes produits et elle ne se fait que partiellement quand on traite un racémique.

Abderhalden a fait avec Reinhold <sup>(5)</sup>, puis Voetglin <sup>(6)</sup>, d'intéressantes observations sur l'ordre et la rapidité d'apparition de divers produits de l'hydrolyse des protéines, et a montré que le rôle du ferment paraît être surtout de réduire la molécule protéique en fragments assimilables, c'est-à-dire en fragments tels que l'organisme puisse les utiliser pour la construction de ses propres albumines (Javillier) <sup>(7)</sup>.

La formation de tyrosine et de tryptophane dans la digestion pancréatique permet de distinguer les produits de l'attaque par la trypsine, de ceux qui sont obtenus par la pepsine.

Bertrand a proposé la tyrosinase et V. Harlay le suc de *Russula delica* pour distinguer les peptones pancréatiques, grâce à la présence de la tyrosine.

La présence du tryptophane permet également la même détermination par l'eau de chlore ou de brome.

Il résulte de tous ces faits que si nous sommes loin de connaître exactement la constitution des matières protéiques, nous savons déjà que, suivant le moment où l'on arrête l'hydrolyse, suivant l'agent de cette hydrolyse, le mélange obtenu a une composition spéciale qui varie d'un instant à l'autre en qualité et en quantité.

De ce que, dans les peptones pepsiques, on ne peut isoler de matières cristallisables, on peut supposer que le poids des molécules qui les constituent est plus

<sup>(1)</sup> *Zeit. Ph. Ch.*, t. XXVII, p. 335, 1899; *Ber. Ch. Gesells.*, t. XXIII, p. 2851, 1900; *Zeit. Ph. Ch.*, t. XXXV, p. 164, 1902.

<sup>(2)</sup> *Zeit. Ph. Ch.*, t. XXXVIII, p. 370, 1903.

<sup>(3)</sup> *Chem. Zeit.*, t. XXVI, p. 939, 1902.

<sup>(4)</sup> *Ber. Ch. Gesells.*, t. XXXIX, p. 752, 1906; p. 2315, 1906.

<sup>(5)</sup> *Zeit. Ph. Ch.*, t. XLVI, p. 284, 1905; p. 159, 1905.

<sup>(6)</sup> *Zeit. Ph. Ch.*, t. LIII, p. 315, 1905.

<sup>(7)</sup> Thèse d'agrégation. Paris, 1909.

élevé que dans les peptones pancréatiques et que, par suite, leur nombre est moindre dans un poids donné.

A ces différences de constitution chimique doivent correspondre des différences dans les propriétés physiques.

On peut, *a priori*, supposer que les différentes peptones pepsiques ou pancréatiques auront des constantes physiques variables suivant la nature de la matière protéique qui leur donne naissance et aussi suivant les conditions d'action du ferment.

Vraisemblablement, des différences plus considérables doivent exister entre les peptones pepsiques et les peptones pancréatiques.

J. Bechamp <sup>(1)</sup> constate que, lorsqu'on fait digérer une matière protéique par le suc gastrique ou par la pancréazymase, le pouvoir rotatoire, sauf de rares exceptions, baisse et qu'il baisse plus dans le second cas que dans le premier.

Il donne les pouvoirs rotatoires absolus pour une douzaine de matières protéiques et pour leurs produits de digestion pepsique et pancréatique.

Otto dit qu'à l'état de pureté les peptones pancréatiques et pepsiques ont le même pouvoir rotatoire : — 65°5.

Harlay <sup>(2)</sup> montre qu'il n'en est pas ainsi dans les peptones médicinales.

Il fait des digestions de fibrine, d'albumine, de viande, dans des conditions identiques de dilution et de temps, par de la pepsine et par de la pancréatine et donne les pouvoirs rotatoires des liquides obtenus et ceux des peptones dissoutes. Il obtient toujours des nombres absolus plus forts dans les digestions pepsiques. Ces nombres sont très différents suivant le moment d'arrêt de la digestion.

L. Lematte et A. Saves <sup>(3)</sup> donnent une table de constantes physiques des peptones : densité des solutions; point cryoscopique; indice de réfraction.

Mais leurs nombres ne s'appliquent qu'à diverses solutions d'un même échantillon de peptone trypsique dont ils ne donnent que la teneur en azote et en chlore.

Etant donnée la variabilité de la composition des peptones, il y a tout lieu de penser que les formules qu'ils donnent pour déterminer la densité, le pouvoir rotatoire et l'indice de réfraction ne peuvent, contrairement à ce qu'ils affirment, s'appliquer aux autres peptones, surtout avec assez de rigueur pour pouvoir vérifier leur pureté ou calculer le degré d'impureté.

Tout récemment, M. Choay <sup>(4)</sup> donne des pouvoirs rotatoires, mais ses nombres s'appliquent à des solutions provenant de digestions par extraits pancréatiques dans des conditions spéciales.

Enfin, MM. Javillier et Guérithault <sup>(5)</sup> donnent le pouvoir rotatoire de quatorze peptones pepsiques et de six pancréatiques *commerciales* ou faites par eux-mêmes. Ils indiquent en même temps leur teneur en matières minérales et en humidité.

En somme, si l'étude chimique des protéines et de leurs dérivés a

---

<sup>(1)</sup> C. R., p. 94, 1872.

<sup>(2)</sup> Thèse de doctorat de l'Université (Pharmacie). Paris, 1900.

<sup>(3)</sup> L. LEMATTE et A. SAVES. C. R., 1909.

<sup>(4)</sup> M. CHOAY. *Journ. Ph. et Ch.*

<sup>(5)</sup> JAVILLIER et GUÉRITHAULT. *Bullet. de la Soc. Ph.*, t. XVII, n° du 2 février 1911.

fait l'objet d'un nombre considérable de recherches, la détermination de leurs propriétés physiques a été presque complètement délaissée et l'on ne peut trouver qu'un nombre restreint de documents sur ce sujet, pourtant très important.

---

Nous avons pu nous procurer en quantité suffisante huit produits iodés que nous avons étudiés dans les conditions qui vont suivre.

Comme nous l'avons déjà dit, ils sont livrés au commerce sous la garantie de marques. Les uns sont fabriqués par des droguistes et désignés sous le nom de peptone iodée, les autres sont préparés par des pharmaciens et vendus par eux tels qu'ils doivent être remis au malade. Les premiers ne donnent aucun renseignement soit sur la posologie, soit sur les indications thérapeutiques. Les seconds, au contraire, indiquent les doses qui doivent être employées et les cas pathologiques qui relèvent de cette médication. Aucun fabricant n'indique le mode de préparation. Certains cachent plus ou moins complètement la composition élémentaire. Quelques-uns, même, donnent des indications entièrement fausses.

Dans ces conditions, il ne nous est pas possible d'indiquer les noms commerciaux sous lesquels ils sont connus.

Nous les désignerons par les premières lettres de l'alphabet :

A, B, C, D, E, F, G, H.

Pour chacun d'eux nous avons déterminé d'abord la nature exacte de la solution qui les constitue : solution vraie ou pseudo-solution, puis déterminé quelques-unes de leurs constantes physiques :

1° Densité; 2° pouvoir rotatoire; 3° point cryoscopique; 4° conductibilité électrique, et enfin 5° nous en avons fait une étude chimique en vue d'obtenir des renseignements sur leur constitution.

Pour permettre l'interprétation des résultats, nous avons été amené à étudier un certain nombre de peptones commerciales dont nous avons déterminé les mêmes constantes physiques et fait un examen chimique parallèle.

Nous exposons dans les chapitres suivants les méthodes employées et les résultats obtenus.

---

# CONSTITUTION PHYSIQUE DES LIQUIDES

---

Il importait d'abord de déterminer la constitution physique des liquides, de savoir si l'on se trouvait en présence de solutions vraies ou de pseudo-solutions.

Nous avons employé, pour cela, deux méthodes distinctes : 1° la dialyse ; 2° l'examen ultra-microscopique.

## Dialyse

La dialyse a été opérée dans des sacs de viscose que nous avons disposés de la façon suivante : nous avons fait faire des tubes en verre d'environ 12 centimètres de hauteur et d'un diamètre légèrement supérieur à celui des sacs de viscose à l'état sec. Ces tubes sont étranglés modérément au tiers de leur hauteur sur une longueur de 2 centimètres environ.

Pour monter facilement le sac de viscose sur le tube de verre, on le ramollit en le plongeant dans de l'eau distillée et en le lavant soigneusement intérieurement et extérieurement.

Il devient alors suffisamment extensible pour pouvoir coiffer le tube de verre. On fait pénétrer celui-ci dans le sac de viscose d'environ 2 centimètres. On le laisse sécher. Il se rétrécit et adhère fortement à la paroi du tube.

Il est bon d'assurer l'étanchéité absolue du système par une précaution supplémentaire. On enroule un fil de laine autour du tube en serrant assez fortement et en recouvrant l'extrémité du sac ; puis on verse du collodion sur toute la laine et on laisse sécher. La fermeture est et demeure hermétique. On peut alors manipuler le tout sans avoir à craindre de perdre du liquide étudié ou de le mélanger avec celui des vases extérieurs.

Tout sac de viscose doit être soumis à un essai préalable pour s'assurer qu'il ne présente aucune solution de continuité. On le remplit complètement d'eau distillée et on le suspend pendant une heure après avoir essuyé l'extérieur avec du coton hydrophile. Il ne doit pas laisser couler la moindre quantité d'eau. Cette précaution est indispensable car nous avons trouvé jusqu'à quatre sacs percés sur une douzaine d'examinés.

Alors seulement, on peut y introduire le liquide à étudier. Pour éviter, dans la mesure du possible, la souillure du liquide, on ferme le tube avec une floche de coton hydrophile comme les tubes à cultures microbiennes.

On l'introduit ensuite dans le col d'un grand flacon contenant l'eau distillée après l'avoir entouré, au niveau de la partie étranglée, avec du coton hydrophile en quantité suffisante pour former bouchon et l'empêcher de glisser.

Les huit liquides étudiés ont été soumis au même traitement. Les sacs de

visqueuse ont reçu 25 cc. de chacun d'eux. Les grands flacons contenaient deux litres d'eau distillée préparée à l'Ecole de pharmacie.

Six liquides, A, B, D, E, F, G, se sont comportés sensiblement de la même façon. Aussitôt les sacs plongés dans de l'eau distillée, des stries apparaissaient à la surface du sac, glissaient le long de la paroi et tombaient verticalement jusqu'au fond du vase qui se colorait en jaune plus ou moins foncé. Au bout de vingt-quatre heures, l'eau distillée était ainsi colorée sur le tiers, la moitié ou même la totalité de sa hauteur.

Le volume du liquide placé dans le sac avait augmenté dans des proportions variables. Le liquide des grands flacons, dans ces six cas, ne contenait pas d'iode libre décelable par le chloroforme, mais précipitait en jaune par l'azotate d'argent, ce précipité étant insoluble dans l'ammoniaque. Un iodeure avait donc dialysé.

Nous aurions pu doser l'iode ayant ainsi traversé les membranes, mais comme les sacs employés différaient entre eux, notamment comme épaisseur et comme contenance, les résultats obtenus n'auraient pas été comparables entre eux et nous n'aurions pu tirer aucune conclusion sérieuse de ce travail. Nous ne l'avons pas fait et nous avons au contraire poursuivi les dialyses tant qu'il est passé en quantité appréciable de l'iodeure au travers de la visqueuse.

Nous avons alors évaporé au bain-marie les liquides des sacs et nous n'avons obtenu que quelques centigrammes d'extrait.

Ces extraits ont été détruits par la potasse. Nous avons cherché à doser l'iode et le chlore dans le produit obtenu. Il n'en existait que des traces. Nous avons recueilli et pesé l'iodure d'argent formé dans les deux cas où il nous a paru en exister le plus. Il n'y en avait pas deux milligrammes.

Pour le produit C, la dialyse commence aussi dès que le sac est plongé dans l'eau distillée, mais le liquide dialysant est moins dense que l'eau et se rassemble à la partie supérieure de l'eau distillée. Le liquide coloré en jaune ne contient pas l'iode libre, mais précipite par l'azotate d'argent. C'est la présence d'alcool, comme nous le verrons plus tard, qui renverse l'ordre de superposition des liquides. L'endosmose est beaucoup plus forte que pour les autres liquides. Un précipité très volumineux se fait dans le sac. Au bout de trois jours, le précipité tombe au fond du sac et s'y agglomère. Lorsqu'il ne paraît plus augmenter, nous l'avons séparé par filtration et nous y avons cherché l'iode. Le résultat a été négatif.

Le liquide du sac, et plus encore le précipité, possèdent alors une odeur agréable d'oranges amères. Par contre, le liquide des grands vases sent très mauvais. On reconnaît facilement l'odeur du scatol. Le liquide du sac, évaporé, puis détruit par la potasse, ne contient que des traces insignifiantes d'iode.

Le sac qui a servi à la dialyse du produit A est fortement coloré. Une sorte de pigment noir s'est déposé à sa surface et y adhère très fortement. Des lavages répétés à l'eau et à l'alcool ne peuvent le décolorer.

Les autres sacs sont légèrement colorés en brun, mais beaucoup moins que le précédent.

Quant au produit H, la dialyse se fait beaucoup moins rapidement. L'eau distillée se teinte uniformément en jaune. On la décolore *instantanément* par le chloroforme qui devient violet. Il passe donc de l'iode libre à la dialyse.

Au bout de quelques jours, on arrête l'opération. On fait l'extrait qui a considérablement diminué. L'iode libre ou combiné est en grande partie disparu.

Ces expériences montrent qu'aucun des produits ne contient d'iode colloïdal. Les sept premiers ne contiennent aucune combinaison iodée à l'état colloïdal. Le huitième, H, contient de l'iode libre, *en solution vraie*. Une certaine partie de l'iode est combinée à une matière dialysant avec une certaine lenteur.

Nous pouvons conclure dès maintenant que nous nous trouvons en présence de liquides qui constituent des solutions vraies, puisqu'elles ne renferment pas de matières iodées réellement à l'état colloïdal.

La méthode suivante nous donnera d'ailleurs confirmation de ces conclusions par l'examen direct.

## Examen ultra-microscopique

La diagnose des solutions colloïdales par l'ultra-microscope est basée sur les faits suivants :

1° Les solutions colloïdales ne sont pas des mélanges homogènes. La matière colloïdale n'est pas répartie uniformément dans toute la masse, elle est formée de grains plus ou moins petits nageant au sein du liquide. Chacun de ces grains est doué de mouvement (mouvement brownien, que l'on attribue aujourd'hui à l'action directe des chocs des molécules entre elles). Le mouvement est d'autant plus rapide que les grains sont plus petits.

2° Ces grains, invisibles au microscope, même en employant les plus forts grossissements, deviennent, au contraire, très nettement visibles lorsqu'à l'éclairage par transparence on substitue, au moyen d'un dispositif approprié, l'éclairage latéral.

3° Les granules colloïdaux se différencient facilement des autres particules que l'on peut rencontrer accidentellement dans le champ, en ce que, seuls, ils sont animés du mouvement brownien.

Le nombre des dispositifs d'éclairage latéral est déjà assez considérable. Chaque constructeur d'instruments d'optique en a au moins un. Ils sont désignés dans les catalogues sous la rubrique « Condensateur à fond noir ».

Celui qui nous a servi dans nos recherches est le modèle construit par la maison E. Leitz, de Wetzlar.

Ces appareils étant encore peu connus, nous croyons utile de décrire ici la marche des rayons lumineux dans le condensateur.

Le principe de cet appareil repose sur un effet de contraste entre les particules éclairées par une lumière très intense et un fond presque absolument noir. En utilisant deux surfaces réfléchissantes, l'une interne, l'autre externe, il est possible d'obtenir la coïncidence presque complète des rayons au point P, c'est-à-dire, de réduire énormément l'astigmatisme et d'éclairer ainsi très vivement les particules. En outre, les ouvertures numériques des rayons extrêmes  $a$  P et  $b$  P sont entre 1,0 et 1,45, de sorte qu'une quantité considérable de lumière est concentrée en P. La surface réfléchissante externe  $a$  b,  $a'$   $d'$  est sphérique; elle résulte du fait que les surfaces  $e$  c,  $e'$   $c'$  des pièces I et II sont aussi sphériques.

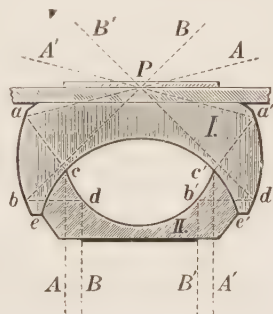


Fig. 1.

A l'aide d'un appareil microphotographique le constructeur a photographié la marche des rayons sortant du condensateur en P. L'examen de la photographie permet de se rendre compte que la marche des rayons est bien celle qui est indiquée.

En observant avec des objectifs à sec, les rayons marqués en lignes poin-

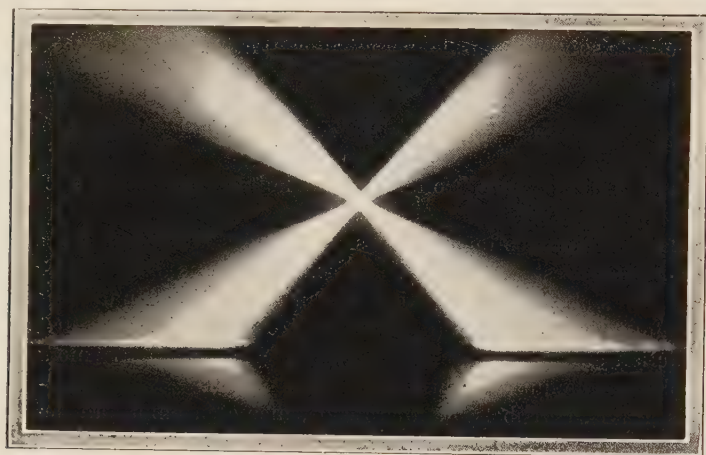


Fig. 2.

tillées venant du miroir et convergeant en P sont réfléchis totalement à la surface de la lamelle.

Les rayons émis par les particules pénètrent dans l'objectif et permettent de les observer comme si elles étaient lumineuses par elles-mêmes. Comme les rayons sont concentrés au point P par réflexion et non par réfraction, il ne peut se produire d'aberration chromatique ; en outre, toute diffraction est également évitée par le fait que l'éclairage des particules est absolument circulaire.

Les pièces en verre sont serties dans une monture en métal placée elle-



Fig. 3.

même dans une plaque en ébonite portant deux valets qui servent à fixer la lame porte-objet.

Cette plaque se dispose sur la platine du microscope où elle est fixée au moyen de deux valets.

Avec ce condensateur, pour obtenir un fond bien noir et un éclairage latéral intense, il faut que le point P soit amené sur l'axe optique du microscope et que ce point P, croisement de tous les rayons lumineux passant dans l'appareil, soit entre la lame porte-objet et la lamelle couvre-objet.

Pour faciliter le centrage, deux petits cercles sont gravés à la surface du condensateur; on les amène au milieu du champ visuel à l'aide d'un objectif faible. De cette manière, l'axe du condensateur correspond à peu près à celui du microscope. Pour le centrage plus exact, on se sert d'objectifs plus forts. Malheureusement les petits cercles sont grands et ils ne tardent pas à n'être plus visibles dans le champ. Il est regrettable que l'axe du condensateur ne soit pas indiqué par une petite croix. Lorsqu'on a centré au mieux le condensateur, on règle la position du point P. On l'amène à coïncider avec la préparation au moyen du levier qui commande la partie métallique centrale sertissant le condensateur. En faisant varier le levier vers la droite ou vers la gauche, on fait descendre ou monter le condensateur jusqu'à ce qu'on obtienne la plus grande intensité d'éclairage des particules.

Il faut avoir soin qu'il y ait toujours une couche d'huile de cèdre entre le porte-objet et le condensateur.

Une petite lampe électrique à arc donne la meilleure lumière pour l'éclairage sur fond noir; on peut utiliser aussi une lampe Nernst, ou un bec Auer, mais l'éclairage sera naturellement plus faible. C'est le bec Auer que nous avons employé comme source lumineuse. Nous avons encore employé la lumière solaire pour examiner le liquide H. On obtient un éclairage splendide, mais comme nous ne disposions pas d'héliostat, les observations devaient être de courte durée. Une autre raison y contribuait encore. La chaleur concentrée au point P desséchait les préparations en quelques minutes.

On peut observer avec des objectifs à sec. On emploie alors des objectifs forts. Mais il faut alors utiliser des lamelles de 0<sup>mm</sup>,17, afin d'avoir de bonnes images.

Il est préférable d'observer avec des objectifs à immersion. Il n'y a pas alors lieu de tenir compte de l'épaisseur des lamelles et l'on obtient plus de clarté, puisque l'on évite toute perte de lumière par réflexion à la surface de la lamelle et sur la lentille frontale de l'objectif.

Toutefois il faut diaphragmer l'objectif à immersion de telle manière que seulement les rayons diffractés et non pas les rayons directs arrivent dans l'œil.

Pour diaphragmer l'objet à immersion à employer, il suffit de dévisser la partie nickelée et de l'adapter au petit tube avec diaphragme qui est livré avec le condensateur.

La lumière est concentrée sur le miroir au moyen d'une lentille d'éclairage. La lampe est placée à une distance suffisante pour que les rayons soient parallèles. Avant que l'objectif soit mis au foyer sur la préparation, on aperçoit sur celle-ci un point lumineux. En élevant ou abaissant plus ou moins le condensateur, on rendra ce point aussi petit que possible, puis on cherchera à obtenir le maximum d'éclairage de ce point en orientant convenablement le miroir plan. On met ensuite l'objectif et l'on observe.

Une recommandation importante est d'obtenir des préparations aussi minces que possible, sinon les parties qui sont au-dessus ou au-dessous du plan visuel donnent des reflets très gênants.

Le condensateur Abbe doit être enlevé et le diaphragme iris grand ouvert.

Nous avons examiné dans ces conditions les huit liquides étudiés. Les sept premiers ne nous ont montré que l'existence de très rares granules possédant le mouvement brownien. Il fallait, pour tous, faire de nombreuses recherches pour en rencontrer quelques-uns. Le champ était presque toujours absolument vide. Le dernier, H, présentait un aspect entièrement différent. Toujours, on rencontrait de gros paquets brillants laissant entre eux des espaces noirs, où l'on apercevait, de temps à autre, un granule mobile.

Traités par le chloroforme, puis soumis au même examen, les paquets avaient complètement disparu.

On retrouvait encore de temps en temps un granule comme on le voit quand on examine de l'eau distillée.

Cette méthode ne fait donc que confirmer purement et simplement les résultats fournis par la dialyse. Les sept premiers liquides sont des solutions vraies; le huitième, H, est une suspension. Le corps en suspension dans un liquide visqueux est de l'iode, comme nous le déterminerons plus loin.

Après avoir ainsi démontré que ces produits ne sont pas des combinaisons iodées colloïdales, nous avons déterminé quelques-unes de leurs constantes physiques pour nous assurer s'ils étaient identiques ou différents.

Nous avons mesuré :

- 1° La densité;
- 2° L'abaissement du point de congélation ;
- 3° Le pouvoir rotatoire;
- 4° La conductibilité électrique.

### Mesure des densités

Nous avons comparé par la méthode du flacon les poids respectifs  $P_o$  et  $P'o'$  d'un même volume du liquide étudié et d'eau distillée à la température de 0°.

Nous avons appliqué la formule :

$$D_o = \frac{P_o}{P'o'} \times 0,999871$$

### RÉSULTATS

| A      | B      | C      | D      | E      | F      | G      | H     |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| 1,0425 | 1,1132 | 1,0660 | 1,1555 | 1,2180 | 1,1030 | 1,1370 | 1,014 |

### Pouvoir rotatoire

Pour nos mesures, nous avons employé le polarimètre à pénombre de Laurent. Nous avons toujours utilisé un tube de deux décimètres. Les liquides possédant des colorations d'intensité très variable, nous avons dû opérer sur des dilutions,

et avons choisi celles qui, tout en étant aussi concentrées que possible, nous permettaient de faire une lecture suffisamment précise. Pour certains produits, nous avons opéré successivement sur des dilutions de 1/10, 1/20, 1/50 et finalement 1/100, les premières dilutions ne laissant pas passer la lumière. Cela s'est produit pour les deux produits A et D. Pour le produit E, au contraire, nous avons pu faire la lecture avec une solution au quart.

Après chaque lecture, nous refaisions le zéro. Nous n'avons accepté comme exact et définitif que le nombre trouvé deux fois de suite, avec le retour au zéro exact. Quant au produit H, qui, comme nous l'avons vu précédemment, contient de l'iode libre en suspension, nous avons dû l'en débarrasser, au préalable, par un traitement au chloroforme.

## RÉSULTATS

*Déviatioti par les liquides purs.*

| A     | B        | C        | D        | E         | F       | G        | H       |
|-------|----------|----------|----------|-----------|---------|----------|---------|
| — 10° | — 50°40' | — 23°40' | — 96°40' | — 129°20' | — 6°16' | — 63°20' | + 3°20' |

## Etude cryoscopique

L'appareil se compose d'un tube laboratoire, sorte de tube à essai court de 25 millimètres de diamètre et portant latéralement une tubulure fermée par un bouchon. Ce tube reçoit le liquide à cryoscofer. Il est fermé par un bouchon traversé par un thermomètre très sensible donnant le 50° degré et par un agitateur formé d'un fil de métal enroulé en spirale à sa partie inférieure.

Le tube laboratoire plonge dans une éprouvette plus large qui fait l'office de manchon isolant. Cette éprouvette est supportée par un collier à trois branches qui reposent sur les parois d'une grande conserve en verre renfermant le mélange réfrigérant.

Le liquide à cryoscofer introduit dans le tube laboratoire doit être en assez grande quantité pour recouvrir tout le réservoir du thermomètre. Si l'on porte tout le système dans le mélange réfrigérant, l'opération est très longue. Pour abréger sa durée, on peut verser une certaine quantité de solution non congelable dans l'espace annulaire entourant le tube laboratoire, ou bien porter celui-ci, directement, dans le mélange réfrigérant, jusqu'à ce que tout le mercure contenu dans le réservoir supérieur soit entré dans la colonne graduée. On essuie soigneusement le tube laboratoire, et on le porte alors dans l'éprouvette isolante.

On agite doucement pour brasser le liquide entourant le thermomètre et rendre sa température uniforme.

Lorsqu'on a obtenu une surfusion d'environ un degré on agite fortement, au besoin on projette un petit cristal de glace dans le liquide pour faire cesser cette surfusion. La colonne mercurielle monte et se fixe. On lit la division et l'on estime la fraction de division avec une loupe. On peut déterminer ainsi le 1/10 de division soit le 1/500 de degré.

# RÉSULTATS

|                                 | A     | B    | C             | D     | E     | F     | G     | H     |
|---------------------------------|-------|------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Dilution . . . . .              | 1     | 1/2  | Aqueux<br>2/5 | 1/20  | 1/4   | 1/2   | 1     | 1     |
| $\Delta$ . . . . .              | 1°073 | 1°40 | 0°775         | 0°430 | 1°425 | 2°505 | 3°845 | 3°245 |
| $\Delta$ pour les liquides purs | 1°073 | 2°80 | 1°937         | 8°60  | 5°70  | 5°01  | 3°845 | 3°245 |

## Conductibilités électriques

Pour cette série de déterminations, nous avons employé la méthode électrométrique proposée par M. Lippmann et fondée sur l'emploi combiné des électrodes impolarisables et de l'électromètre capillaire.

Nous avons d'abord opéré avec le dispositif imaginé par M. Bouty. Comme nous avons été amené, au cours de nos recherches, à modifier certaines parties de l'appareil, il nous faut décrire celui qui avait été mis dès le début à notre disposition.

Nous empruntons cette description à la thèse de M. le professeur D. Berthelot sur la neutralisation des acides et des bases.

Sur le circuit d'une pile P à courant constant (circuit primaire), on intercale la résistance B, C, inconnue, ainsi qu'une résistance D, E, connue, à laquelle on compare la précédente.

Soient  $e$ , la différence de potentiel aux points B et C, la résistance interposée,  $i$  l'intensité du courant :

$$\text{On a} \quad e = i r$$

De même entre D et E.

$$e' = i r' \text{ d'où}$$

$$\frac{r}{r'} = \frac{e}{e'}$$

Il suffit de comparer les différences de potentiel  $e$  et  $e'$ . Cette mesure se fait, pour chacune d'elles, en lui opposant une différence de potentiel connue, que l'on peut faire varier jusqu'à ce qu'elle lui soit égale, l'égalité se reconnaissant à l'électromètre.

Pour avoir une différence de potentiel variable à volonté et connue à chaque instant, M. Bouty a imaginé de faire passer le courant d'une pile P' (circuit secondaire) à travers deux boîtes de résistance R et R' de 10.000 ohms chacune. Aux extrémités de R s'attachent les fils de la dérivation opposée à la dérivation B, C des flacons électrodes. Un électromètre  $e$  est placé sur le trajet. Supposons toutes les clefs de la boîte R fermées, toutes celles de la boîte R' ouvertes. La résistance comprise entre les deux points de dérivation est nulle et, par suite, la différence de potentiel opposée à celle des points B et C est nulle aussi. Enlevons une clef, soit la clef 500, de la boîte R et portons-la dans le trou correspondant de la boîte R', la résistance du circuit P' ne sera pas changée : elle sera toujours égale à 10.000 ohms ; mais nous aurons introduit entre les points de dérivation une différence de potentiel 500/10000 ou 1/20 de la force électromotrice de la pile. En

déplaçant ainsi les clefs, on ramène l'électromètre au zéro. La différence de potentiel introduite représente un nombre de 1/10000 de Daniell qu'on lit directement sur la boîte. Tel est le principe de la mesure.

Les deux piles P et P' sont des éléments Daniell de grand modèle. Le courant

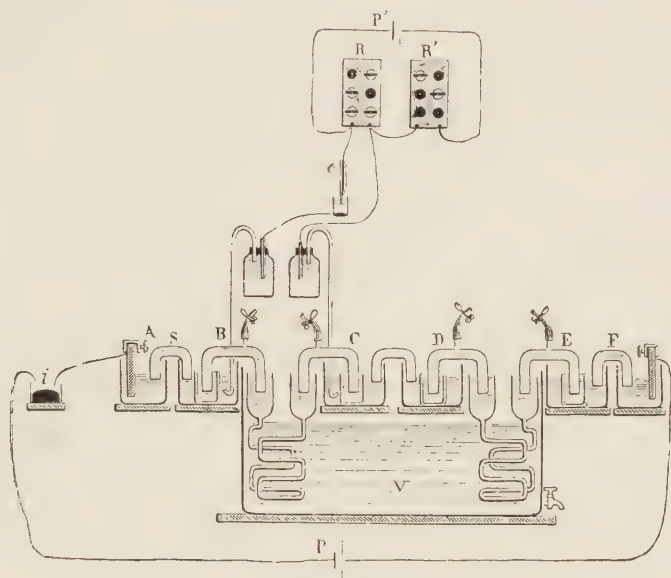


Fig. 4.

de la pile P est introduit par une lame de zinc amalgamé dans un bocal A rempli de sulfate de zinc et communiquant par un siphon gros et court avec un autre bocal B rempli de sulfate de zinc. Les divers bocaux C, D, E, F, sont remplis du même liquide à la même concentration. Dans les bocaux B et C plongent deux vases poreux remplis de la dissolution dont on veut mesurer la résistance. Ces vases poreux communiquent par des siphons gros et courts qu'on remplit par aspiration avec un tube de diamètre étroit et contourné un grand nombre de fois sur lui-même, de manière à avoir une grande longueur. Ce tube contourné est plongé dans un vase V rempli d'eau. Entre les points D et E est interposé un second tube recourbé contenant la résistance liquide qui sert de comparaison.

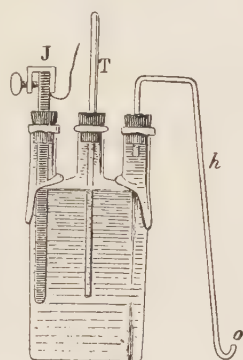


Fig. 5.

Toutes les parties du circuit sont isolées au moyen de gateaux de paraffine. Un interrupteur est placé sur le circuit primaire.

Les différences de potentiel sont prises aux points B et C au moyen des flacons électrodes de M. Bouty. Ces flacons, remplis de sulfate de zinc, ont trois tubulures. Par l'une passe un cylindre de zinc amalgamé; par la seconde un tube à dégagement h rempli du



Fig. 6. — Appareil pour la mesure de la conductibilité électrique des liquides. — Dispositif de M. Bouty.

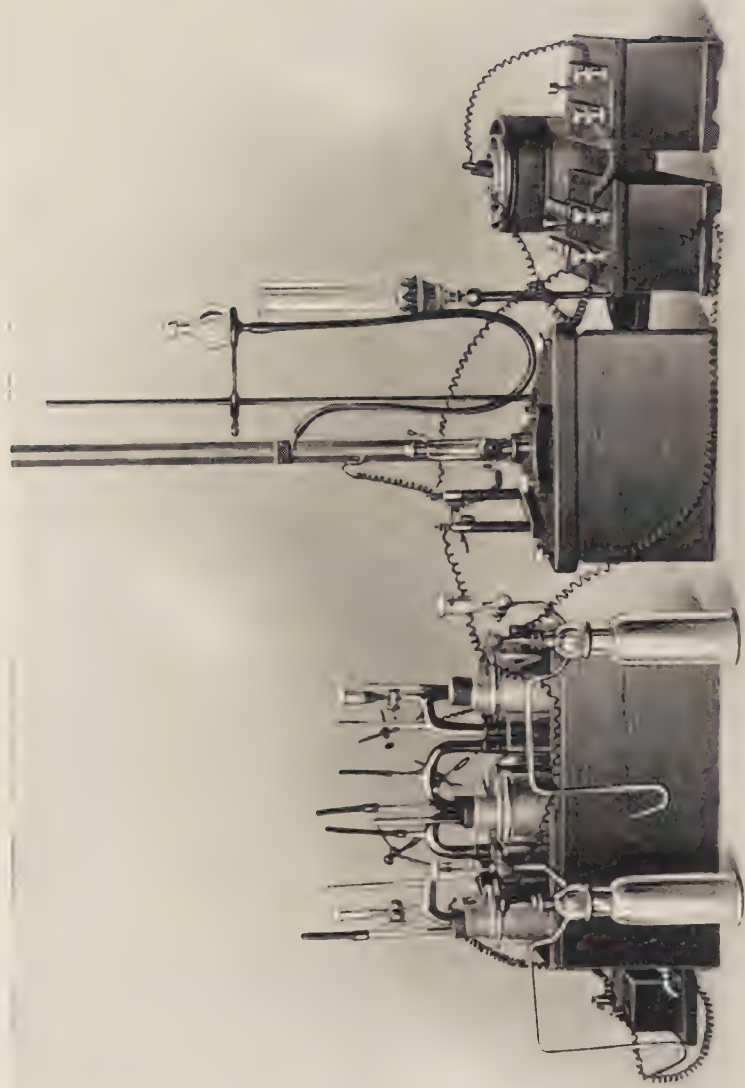


Fig. 7. — Première modification de l'appareil de M. Bouty.

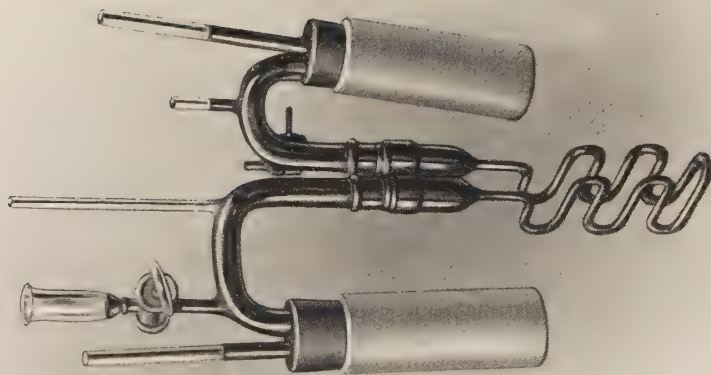


Fig. 8. — Première modification du tube contourné.

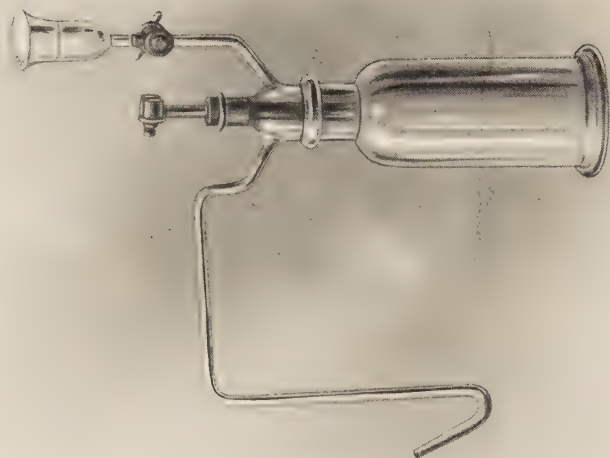


Fig. 9. — Nouveau modèle d'électrode de Paalzow

même liquide, que l'on plonge dans l'un des bœaux et qui détermine le point du circuit principal où se fait la prise de potentiel ; par la troisième, un piston plongeur en verre l qui facilite le remplissage exact.

Quant à l'électromètre capillaire, il était du modèle simple décrit dans tous les traités classiques.

Lors de nos premières mesures effectuées sur des solutions de conductibilités connues, en vue d'acquérir la technique et l'habileté nécessaires, nous avons employé, pour le circuit primaire, le dispositif proposé par M. Bouty et adopté par M. Berthelot.

Faire communiquer dans de bonnes conditions les vases poreux avec les tubes contournés a toujours été pour nous un travail délicat.

Pendant cette opération, on fait souvent tomber du liquide à étudier dans la solution de sulfate de zinc.

Suivant les conseils de notre maître, M. le professeur D. Berthelot, nous avons modifié cet ensemble comportant cinq pièces sans cohésion : les deux vases poreux, les deux siphons avec leurs tubes de caoutchouc et leurs pinces et le tube contourné, de façon à en faire un système rigide, facile à remplir et à vider et empêchant tout mélange des liquides.

M. Mourlot a eu l'obligeance de faire construire ce nouveau dispositif, dans lequel les gros siphons sont réunis au tube contourné par un rodage. L'extrémité libre passe au travers d'un bouchon en caoutchouc qui ferme complètement et solidement chacun des vases poreux. Les bouchons sont en outre percés d'un second trou laissant passer un tube de verre.

A la partie supérieure d'un des tubes remplaçant les siphons, nous avons fait souder deux tubes dont l'un est ouvert et l'autre porte un entonnoir et un robinet. L'autre tube coudé porte uniquement un tube par où peut se dégager l'air contenu dans une partie de l'appareil.

Loin des vases à sulfate de zinc, on emplit séparément les vases poreux et le tube contourné. On ajuste toutes les pièces et l'on termine le remplissage du système en versant le liquide par l'entonnoir. Le tout est alors porté à la place qu'il doit occuper, les vases poreux plongeant dans la solution de sulfate de zinc, la partie inférieure du tube contourné reposant sur un support. La mesure effectuée, on peut démonter l'appareil sans perdre de liquide et sans risquer de souiller le sulfate de zinc.

Pour prendre les différences de potentiel, nous nous sommes servi, au début, des flacons électrodes de M. Bouty, tels qu'ils ont été décrits plus haut. Leur emploi n'est pas sans présenter certaines incommodités que nous avons cherché à faire disparaître. Il est difficile d'obtenir le plein complet, notamment du tube coudé destiné à plonger dans la solution de sulfate de zinc. Une fois obtenu, il est aussi difficile de le maintenir.

Nous avons modifié ce modèle.

Notre flacon électrode se compose d'un vase cylindrique ayant un pied élargi pour lui donner plus de stabilité. Dans le col vient se fixer, par un rodage, un cylindre creux portant un renflement sphérique à sa partie moyenne. L'ouverture supérieure est obturée par un bouchon en caoutchouc traversé par un cylindre de zinc amalgamé portant une pince.

De chaque côté du renflement sphérique est soudé un tube latéral. L'un est destiné à plonger dans les bœaux où se fait la prise de potentiel. L'autre, coudé

pour devenir vertical, porte un robinet et un entonnoir. Le remplissage se fait en deux temps. Le rodage étant ajusté et l'extrémité extérieure du cylindre ouverte, on emplit le flacon de la solution de sulfate de zinc.

On bouche alors le cylindre avec le bouchon portant le cylindre de zinc amalgamé après avoir eu soin d'ouvrir le robinet. Le liquide pénètre alors dans les deux tubes latéraux et remonte au delà du robinet. On verse alors la solution de sulfate de zinc dans l'entonnoir qui est plus élevé que le tube latéral et celui-ci se remplit complètement. Le remplissage est alors complet et le vase est exempt d'air. Lorsque, plus tard, l'air vient à rentrer dans le tube latéral, il suffit, pour l'en chasser, d'ouvrir le robinet, l'entonnoir étant garni de liquide.

Avec l'appareil ainsi modifié, nous avons pu nous livrer en toute sûreté à des expériences de mesure.

Pour nos mesures nous avons employé l'appareil modifié comme il vient d'être dit.

Nous avons suivi la technique habituelle, en prenant toutes les précautions nécessaires pour le nettoyage intérieur des vases poreux et des tubes contournés. Chaque remplissage a été précédé d'un lavage avec le liquide à étudier et les tubes contournés ont été étalonnés l'un par rapport à l'autre.

Nous avons pris comme unité de conductibilité celle d'une solution de chlorure de potassium  $\frac{N}{100}$ .

La température de toutes nos expériences a été de 16°. Les boîtes de résistance que nous avons employées étaient de 11.110 ohms. Pour le liquide C, contenant de l'alcool, nous en avons évaporé 250 cc. en consistance d'extrait mou. Nous l'avons repris par l'eau distillée et filtrée, car le liquide était trouble. C'est la conductibilité que nous donnons sous la désignation *aqueux*.

## RÉSULTATS

| A      | B      | C                                  | D      | E      | F      | G      | H    |
|--------|--------|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|------|
| 12,958 | 26,280 | Alcool<br>6,336<br>Aqueux<br>23,54 | 22,633 | 22,333 | 36,267 | 25,933 | 2,03 |

## Remarques

Au cours des mesures que nous avons effectuées nous avons eu l'occasion de faire certaines remarques.

Si nous appelons  $n_1$  et  $n_2$  le nombre d'ohms qu'il nous a fallu employer dans une même mesure pour ramener l'électromètre au zéro, nous constatons que, dans une même série de mesures, la somme  $n_1 + n_2$  est sensiblement constante.

Si nous répétons les mêmes mesures à plusieurs heures ou plusieurs jours de distance, et surtout si nous employons des piles quelconques (piles Radiguet, etc.), nous trouvons des différences souvent considérables dans la valeur  $n_1 + n_2$ .

Si nous comparons des liquides dont l'un est très résistant, il arrive parfois que, ayant déterminé  $n_1$  (correspondant au liquide étalon qui est le plus conducteur), il est impossible de ramener l'électromètre au zéro et par suite de pouvoir déterminer  $n_2$ . L'établissement du rapport  $\frac{n_1}{n_2}$  ne peut se faire.

Ces faits pouvaient être prévus mathématiquement au préalable.

Soient E et E' les forces électromotrices respectives des piles des circuits primaire et secondaire.

Dans chacun des circuits, il existe un certain nombre de résistances qui produisent chacune une chute de potentiel proportionnelle à leur valeur, mais dont la totalité est égale à la force électromotrice de la pile.

Dans le circuit primaire, nous avons les résistances des fils et des contacts, celle de la solution de sulfate de zinc répartie dans les divers vases et siphons et enfin celles qui sont produites par les deux systèmes pleins : vases poreux, tubes contournés et tubes coudés remplaçant les siphons du dispositif de M. Bouty.

Dans le circuit secondaire, nous n'avons que les résistances des fils, contacts et boîtes.

La résistance des fils et contacts est pratiquement négligeable, les fils étant courts et les contacts vérifiés à chaque expérience.

Une expérience très simple montre que, lorsque l'ensemble est bien isolé, bien monté, la solution de sulfate de zinc, saturée à 0°, la résistance de la solution de sulfate de zinc garnissant les flacons et les siphons produit une chute de potentiel inférieure à celle que donne dans le circuit secondaire 1 ohm, c'est-à-dire inférieure à  $\frac{E}{11110}$ .

Si l'on place les deux électrodes de Paalzow aux deux extrémités des vases à sulfate de zinc, on constate une différence de potentiel qui est équilibrée par une dérivation, dans le circuit secondaire, fournie par N ohms. Que l'on équilibre successivement les deux chutes de potentiel produites par les deux systèmes de résistance étudiés, on aura deux nombres  $n_1$  et  $n_2$  et l'on devra constater que

$$N = n_1 + n_2$$

Si l'on appelle  $e_1$  et  $e_2$  chacune des différences de potentiel existant aux deux extrémités des résistances, on aura également :

$$E = e_1 + e_2$$

On aura équilibré les différences de potentiel  $e_1$  et  $e_2$  par deux autres  $e'_1$  et  $e'_2$  créées dans le circuit primaire et respectivement égales à  $e_1$  et à  $e_2$ .

On aura donc  $e'_1 + e'_2 = e_1 + e_2 = E$

Mais  $e'_1 = \frac{E' \times n_1}{11110}$  et  $e'_2 = \frac{E' \times n_2}{11110}$

d'où  $E = E' \frac{(n_1 + n_2)}{11110} = \frac{E' \times N}{11110}$

que l'on peut écrire  $N = 11110 \frac{E}{E'} \quad (2)$

N est donc proportionnel à E et inversement proportionnel à E'.

Dans l'équation (2), si nous faisons  $\frac{E}{E'} = 1$ , c'est-à-dire  $E = E'$ , nous avons  $N = 11110$  ou  $n_1 + n_2 = 11110$ , d'où  $n_1 = 11110 - n_2$ .

Si nous appelons  $r_1$  et  $r_2$  la résistance de chacun des deux tubes, nous aurons alors le rapport  $\frac{r_1}{r_2} = \frac{11110 - n_2}{n_2}$ . Comme  $n_2$  ne peut être exprimé que par un nombre entier, il en résulte que si  $n_2$  est très voisin de 11110, le rapport  $\frac{11110 - n_2}{n_2}$  et par suite  $\frac{r_1}{r_2}$  pourra être entaché d'une assez forte erreur.

Si nous faisons  $E > E'$  nous avons  $\frac{E}{E'} > 1$ . Alors  $N$  sera  $> 11110$ , c'est-à-dire  $n_1 + n_2 > 11110$ . Le circuit secondaire ne peut faire équilibre à la somme des résistances du circuit primaire. Le nombre  $N$  ne peut être déterminé expérimentalement. On peut même ne pouvoir déterminer soit  $n_1$ , soit  $n_2$  et même ni l'un ni l'autre.

Si, au contraire, on fait  $E < E'$  on a  $\frac{E}{E'} < 1$  et  $N < 11110$ .

Toutes les mesures  $n_1$ ,  $n_2$  et  $N$  sont possibles, mais plus les nombres  $n_1$ ,  $n_2$  et  $N$  seront faibles plus l'erreur sera forte dans la détermination du rapport  $\frac{r_1}{r_2}$ .

La détermination du nombre  $N$  et sa comparaison avec le nombre exprimant en ohms la résistance totale de la boîte employée présentent une grande importance. Elles nous permettent, en effet, de nous rendre compte de l'état de l'ensemble de l'appareil, et nous servent de contrôle permanent pour toutes les mesures que l'on effectue dans une série. Si  $N$  est égal à 11110, les piles sont identiques. S'il est inférieur légèrement à ce même nombre, les mesures pourront être effectuées dans de bonnes conditions. S'il est considérablement inférieur, les mesures pourront être exécutées, mais le rapport  $\frac{r_1}{r_2}$  sera mal déterminé et il faut changer au moins la pile du courant primaire. S'il est légèrement supérieur à 11110 (dans ce cas il ne peut être déterminé, mais en intervertissant l'emplacement des deux piles, on obtient  $N$  un peu plus petit que 11110) et que l'on ait à comparer des résistances de même ordre, les conditions seront très favorables à l'expérience, le rapport  $\frac{r_1}{r_2}$  étant exprimé en nombres entiers de valeur absolue plus grande.

Si toutefois on doit comparer des résistances très différentes, il faut, ou intervertir les piles, ou remplacer au moins celle du circuit secondaire.

Enfin, en faisant après chaque mesure la somme  $n_1 + n_2$  on doit trouver un nombre égal à  $N$ . S'il en est autrement, il existe dans le circuit primaire des résistances que l'on peut mesurer et dont on peut déterminer l'emplacement. Cette méthode de contrôle permet de savoir automatiquement, pour ainsi dire, si les opérations ont été régulières pendant toute la durée des mesures, et quelle autorité on peut accorder aux nombres obtenus.

Avec l'appareil que nous avons décrit plus haut, un accident peut encore se produire. Les vases poreux peuvent être mal bouchés et le liquide qu'ils contiennent peut couler dans la solution de sulfate de zinc. Les rodages peuvent être mal ajustés, ils coulent et les gros tubes coudés se vident alors en partie, de sorte que la résistance totale ne porte plus sur le tube contourné.

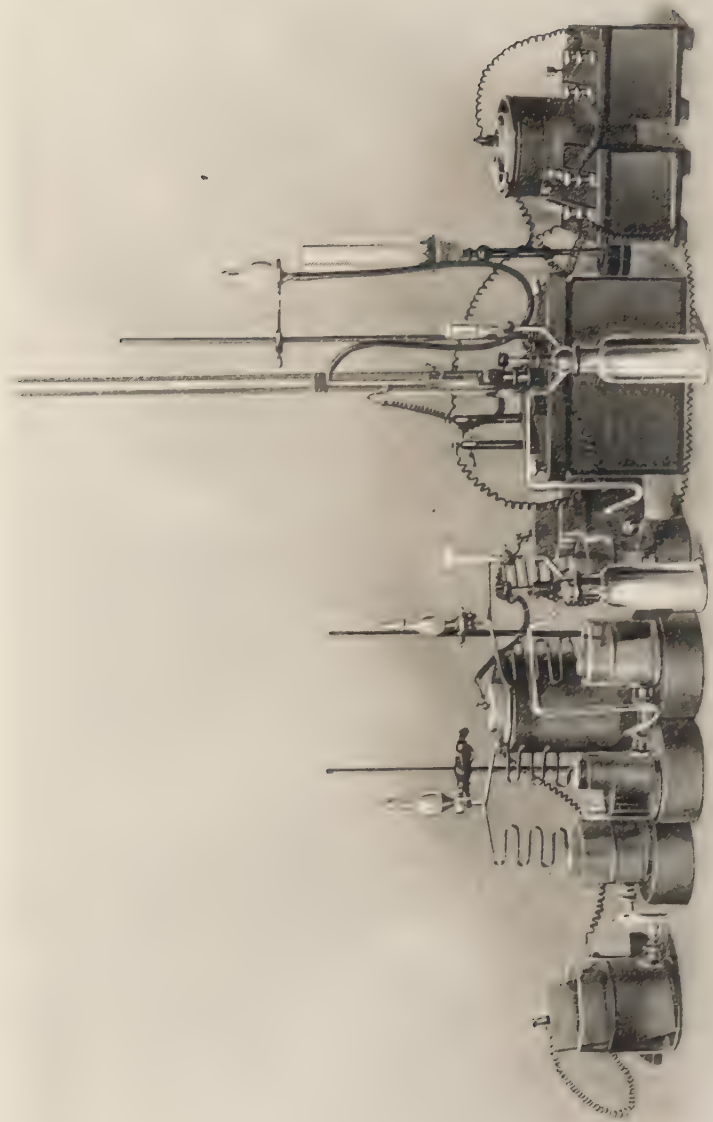


Fig. 10. — Seconde modification de l'appareil de M. Bouty.

Pour empêcher cet accident, nous avons encore une fois modifié l'appareil. Nous en avons profité pour supprimer tous les siphons servant à faire communiquer les divers vases.

Les conserves ordinaires, qui servent habituellement, sont remplacées par des conserves tubulées, ajustées deux à deux par un rodage sur un tube gros et aussi court que possible.

Nous supprimons les tubes coudés qui réunissent les tubes contournés avec les vases poreux. Les tubes contournés ont la forme indiquée dans la figure ci-contre. A la partie médiane et supérieure est soudée une ampoule avec un robinet. On remplit d'abord les vases poreux, puis, par aspiration, le tube contourné dont les deux extrémités plongent dedans. Quand le liquide arrive dans l'ampoule, les deux branches étant pleines, on ferme le robinet. On porte le tout dans les vases à sulfate de zinc; les tubes contournés sont soutenus par des pinces montées sur deux supports. Aussitôt les vases poreux placés dans leurs conserves respectives, le niveau s'égalise entre eux deux à deux et le liquide reste complètement immobile. Le sulfate de zinc qui peut pénétrer dans les vases poreux ne remonte pas dans les tubes contournés.

Ce modèle du tube contourné ne permet que d'opérer à la température du laboratoire.

Si l'on veut opérer à des températures variables, il faut modifier le tube contourné de façon à pouvoir plonger toute la partie étroite dans un bain liquide que l'on chauffe.

On pourra employer le modèle ci-contre qui est une simple modification du modèle de M. Berthelot.

La partie inférieure est réduite de moitié dans sa longueur pour cause d'équilibre. Sur le milieu de la partie qui réunit les deux branches verticales, on soude un tube vertical terminé par un entonnoir. La partie supérieure est un peu plus allongée et coudée dans un plan perpendiculaire à celui que donne le tube étroit et les entonnoirs sont renversés, l'ouverture en bas, ceux-ci sont introduits dans des bouchons de caoutchouc fermant les vases poreux. A la face supérieure de chaque coude, on a soudé un petit ajutage, servant à la sortie de l'air.

On emplit l'appareil en versant le liquide à étudier dans l'entonnoir médian. Le niveau s'établit en haut des coudes. On met ensuite en place le bain destiné à porter le liquide à la température voulue.

Toutes les opérations de remplissage peuvent se faire loin de la solution de sulfate de zinc et la partie étroite du tube qui produit intégralement la résistance est entièrement, mais seule chauffée.

Lorsque nous avons opéré les dialyses dont il est question au début de cette étude, nous avons voulu nous rendre compte de la qualité de l'eau distillée que nous employions et qui était préparée à l'Ecole de pharmacie.

Nous avons mesuré sa conductibilité en la comparant à celle d'une solution de  $\text{KCl}$   $\frac{\text{N}}{100}$ , faite avec cette même eau distillée.

En même temps, nous avons mesuré la conductibilité d'un échantillon d'eau distillée de la Pharmacie Centrale des hôpitaux de Paris.

Nous avons trouvé pour l'eau distillée de l'Ecole  $C = 0,0088757$  et pour l'eau distillée de la Pharmacie Centrale des hôpitaux  $C = 0,0059$ .

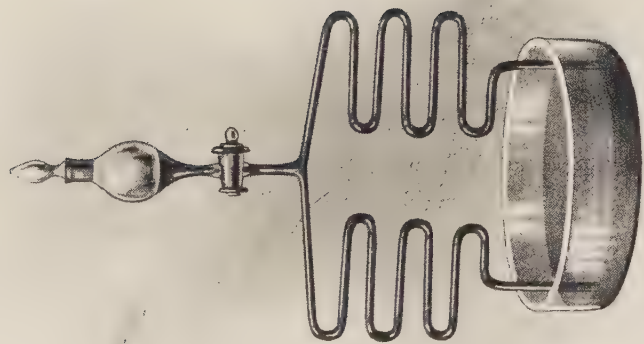


Fig. 11. — Nouveau modèle de tube contourné pour opérations à la température ambiante.

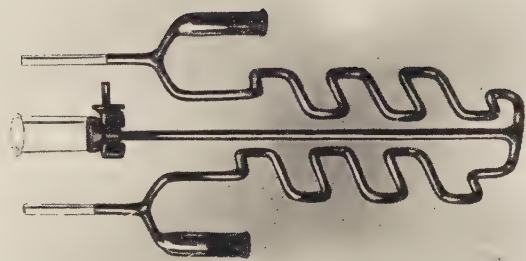


Fig. 12. — Tube contourné pour opérations à des températures diverses.

Redistillée dans un appareil tout en verre, nous avons trouvé,  $r$  étant la résistance produite par une solution de  $KCl \frac{N}{100}$  dans l'eau redistillée :

$$\frac{r}{r'} = \frac{20}{10710} = 0,0018674$$

Nous avons eu également l'occasion, au cours de ce travail, de faire des mesures qui nous ont permis de porter un jugement sur de l'eau distillée provenant d'une maison de droguerie parisienne.

M. Lauby, géologue, attaché au laboratoire de recherches de minéralogie au Muséum, étudiant l'eau thermo-minérale de la Chaldette (Lozère), vint au laboratoire de physique de l'Ecole de pharmacie pour y étudier la conductibilité électrique d'une série d'échantillons d'âges divers.

Nous avons exécuté ces mesures en commun et nous avons trouvé des nombres très faibles.

C'est ainsi que, pour un échantillon d'eau puisée depuis quatre ans, nous avons trouvé :  $C = 0,521$ , et, pour un échantillon récent :  $C = 0,530$ .

Etant donnée la faiblesse de ces nombres, M. Lauby voulut étudier le degré d'ionisation de l'eau minérale.

Nous avons opéré sur l'eau ancienne. Les mesures ont été effectuées à la température de  $14^{\circ}$ .

L'eau distillée pour les dilutions provenait d'une droguerie. Sa conductibilité était  $C = 0,004916$ , nombre sensiblement moitié de celui que nous avons trouvé pour l'eau distillée de l'Ecole, plus petit aussi que celui caractérisant l'eau distillée des hôpitaux.

Trois dilutions furent faites :

1<sup>o</sup> A moitié;

2<sup>o</sup> Au quart;

3<sup>o</sup> Au huitième.

Les conductibilités de l'eau pure et des dilutions furent respectivement :

|          |     |            |       |
|----------|-----|------------|-------|
| Dilution | 1   | (eau mère) | 0,572 |
| —        | 1/2 | —          | 0,292 |
| —        | 1/4 | —          | 0,151 |
| —        | 1/8 | —          | 0,084 |

Si l'on tient compte de la conductibilité propre à l'eau distillée qui a servi à faire les dilutions, on voit que chacun des trois derniers nombres est moitié du précédent, ce qui démontre que la conductibilité est inversement proportionnelle à la dilution.

Le premier terme correspond déjà lui-même à une solution complètement ionisée.

Cette conclusion en amène une autre. On peut trouver en droguerie, sans demande spéciale, de l'eau distillée assez pure pour permettre des expériences très délicates.

## DISCUSSION DES RÉSULTATS FOURNIS PAR L'EXAMEN PHYSICO-CHIMIQUE DES PRODUITS IODÉS ÉTUDIÉS

L'examen physico-chimique des huit produits étudiés nous a donné les résultats suivants :

La dialyse et l'examen ultra-microscopique nous ont montré que, dans aucun des corps étudiés, l'iode n'est à l'état colloïdal, ni ne fait partie d'une combinaison à l'état colloïdal.

Les constantes déterminées sont réunies dans le tableau suivant :

|                                                          | A      | B        | C                                   | D        | E         | F       | G        | H       |
|----------------------------------------------------------|--------|----------|-------------------------------------|----------|-----------|---------|----------|---------|
| Densités . . . . .                                       | 1,0425 | 1,1132   | 1,066                               | 1,1555   | 1,218     | 1,103   | 1,137    | 1,014   |
| Rotation $l = 2 d$ .                                     | — 10°  | — 50°40' | — 23°20'                            | — 96°40' | — 129°20' | — 6°16' | — 63°20' | + 3°20' |
| $\Delta$ . . . . .                                       | 1°073  | 2°800    | Aqueux<br>1°937                     | 8°60     | 5°700     | 5°010   | 3°845    | 0°245   |
| Conductibilité élec-<br>trique : $KCl \frac{N}{100} = 1$ | 12,958 | 26,28    | Alcool.<br>6,336<br>Aqueux<br>23,54 | 22,633   | 22,333    | 36,267  | 25,933   | 2,03    |

Un simple coup d'œil sur ce tableau permet de conclure que tous ces produits sont différents.

L'un d'entre eux, le produit H, se distingue même très nettement de tous les autres. Seul il est dextrogyre et sa conductibilité électrique est beaucoup plus faible que celle de tous les autres. Il forme certainement un groupe à part.

Les sept premiers forment un ensemble qui présente peut-être un air de famille. Une étude chimique pourra seule nous donner des éclaircissements sur leur constitution et expliquer les nombres si différents que nous trouvons rapprochés plus haut.

# ÉTUDE CHIMIQUE DES COMPOSÉS IODÉS

---

Les sept premiers produits présentent les caractères généraux des dérivés des matières albumoïdes. Leurs caractères de précipitation par les sels neutres sont très différents, surtout comme importance, mais nous avons vu qu'on ne peut en déduire de faits précis concernant la composition vraie de ces dérivés et le degré de dégradation de l'albumine originale.

La réaction est acide au tournesol; aucun ne contient d'iode libre; l'acide iodique précipite de l'iode; l'azotate d'argent donne un précipité jaune d'iodure d'argent, insoluble dans l'ammoniaque.

Le produit H, au contraire, ne renferme pas de matière azotée. Sa réaction au tournesol est neutre.

Il contient de l'iode non combiné.

Ces caractères généraux confirment donc pleinement les renseignements fournis par l'étude physique précédente.

## ANALYSE CHIMIQUE QUANTITATIVE

Nous n'avons pas cherché à faire l'analyse immédiate des corps étudiés.

Nous avons conduit notre analyse de façon à obtenir des renseignements sur : 1° la concentration des solutions; 2° leur teneur en iode; 3° leur teneur en cendres; 4° leur teneur en matière azotée; 5° les formes chimiques sous lesquelles l'iode se trouve engagé; 6° le degré de dégradation de la matière albuminique.

Les matières salines minérales jouant un rôle important dans l'abaissement du point de congélation et la conductibilité électrique des solutions, nous avons dosé les principaux éléments les constituant.

Sur les sept premiers produits iodés étudiés, nous avons opéré les dosages suivants : 1° l'extrait au bain-marie bouillant; 2° l'extrait sec à l'étuve à 105°; 3° les cendres; 4° l'iode total; 5° l'iode dans l'extrait à 105°; 6° le chlore total; 7° le chlore dans l'extrait à 105°; 8° l'iode sous forme d'acide iodhydrique ou d'iodure; 9° l'iode substitué; 10° l'azote total; 11° les amino-acides.

Dans les cendres, nous avons dosé l'iode, le chlore, le soufre et le calcium.

Pour le produit H, nous avons fait sensiblement les mêmes opérations, nous attachant au dosage de l'iode libre, et à la détermination de la nature du corps auquel il est sensé être combiné.

### Extrait au bain-marie et extrait sec à 105°

Les extraits ont été, généralement, faits sur 5 cc. de liquide, mesurés très exactement dans un petit vase en verre de Bohême à fond plat, taré au préalable. On le portait ensuite sur un bain-marie bouillant à niveau constant, jusqu'à ce

que deux pesées successives, faites après refroidissement dans un dessiccateur à acide sulfurique, fussent concordantes. Cet extrait était alors porté dans une étuve à air chaud de Poupinel réglée à 105° et laissé à nouveau jusqu'à poids constant après refroidissement dans une atmosphère sèche. Dans quelques rares cas, nous avons opéré sur un volume différent de liquide.

Voici un exemple indiquant la marche de la dessiccation. L'extrait du corps A, fait sur 10 cc., a successivement fourni un poids de 1<sup>er</sup>1915, 1<sup>er</sup>1600, 1<sup>er</sup>1500, 1<sup>er</sup>1280, 1<sup>er</sup>1280... A ce moment le poids ne variait plus.

## RÉSULTATS

|                                      | A                 | B                | C                | D                 | E                | F                | G                |
|--------------------------------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|
| Volume employé. .                    | 10cm <sup>3</sup> | 5cm <sup>3</sup> | 5cm <sup>3</sup> | 10cm <sup>3</sup> | 5cm <sup>3</sup> | 5cm <sup>3</sup> | 5cm <sup>3</sup> |
| Extrait au bain-marie. <i>En gr.</i> | 1,1280            | 1,3850           | 0,9144           | 4,7442            | 3,9878           | 1,1450           | 1,8673           |
| Extrait sec. <i>En gr.</i>           | 1,0510            | 1,3850           | 0,9144           | 4,4000            | 3,5386           | 1,0460           | 1,7148           |

On constate des différences d'aspect assez considérables dans quelques-uns de ces extraits.

Ceux de A sont complètement amorphes, insolubles dans l'alcool à 90°.

L'extrait de B est rempli de cristaux. Au microscope on voit, dans la partie centrale du verre où la couche est peu épaisse, une multitude de cristaux en trémies et en cubes (NaI ou NaCl ?).

L'extrait C est entièrement soluble dans l'alcool à 90°. Le produit C est d'ailleurs une solution alcoolique à 55°. L'extrait F, au bain-marie, est formé de deux couches : l'inférieure est liquide, de couleur très brune, comme un hydrate défini d'acide iodhydrique ; la couche supérieure est, au contraire, à peine colorée en jaune clair, de consistance circuse ; l'extrait desséché est noir, très hygroscopique.

## Dosage des cendres

La combustion complète est impossible à obtenir directement, sans avoir d'importantes pertes de sels, notamment de chlorures.

Les sels fondus forment une sorte de verre qui enveloppe chaque parcelle de charbon et la protège contre l'action de l'oxygène.

Nous avons tenté d'opérer la combustion dans l'oxygène, après avoir calciné les matières extractives dans un creuset à l'air libre, jusqu'à cessation d'émission de vapeurs. Le charbon obtenu était pulvérisé et placé dans des nacelles en porcelaine préalablement tarées. Celles-ci étaient introduites dans un tube en verre posé sur une grille à gaz. On faisait passer dans le tube un courant d'oxygène et l'on chauffait doucement. La combustion se produisait, mais très irrégulièrement, très vive à certains endroits, nulle, ou à peu près, ailleurs. Il y avait encore perte de sels puisque des chlorures se condensaient à l'extrémité froide du tube de verre.

Nous avons rejeté cette méthode et adopté la suivante, qui nous a toujours donné des résultats concordants, chaque fois que nous avons eu à répéter l'incinération.

Nous avons dosé les cendres sur des volumes de liquide variant de 10 à 20 cc., parce qu'il nous fallait obtenir un poids de cendres suffisant pour pouvoir en faire l'étude chimique.

Le liquide, versé dans un creuset de nickel, est évaporé doucement. L'extrait est alors porté, graduellement et lentement, à la température nécessaire pour amener sa carbonisation. On observe un boursoufflement considérable. On chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs. Le creuset est alors au rouge naissant, le charbon est sec et friable. On laisse le tout refroidir, puis on pulvérise grossièrement le charbon et on le traite à l'eau distillée bouillante, à deux ou trois reprises, en employant chaque fois 3 ou 4 cc. On filtre sur un filtre sans cendres, le liquide est reçu dans un vase de Bohême taré. Le charbon est ensuite séché, puis chauffé à nouveau. Il brûle à une température aussi basse que possible avant que le creuset ne soit au rouge. On lessive à nouveau ; le liquide filtré est réuni au premier. Le filtre, lavé à l'eau distillée, est mis dans le creuset, séché et incinéré avec les traces de charbon qui ont échappé au traitement précédent. Il reste dans le creuset des cendres de couleur foncée. On les réunit au liquide du verre de Bohême. On rince le creuset à l'eau distillée pour entraîner toute la matière. Le verre de Bohême est ensuite placé dans l'étuve à air chaud, jusqu'à complète dessiccation. On le pèse après refroidissement dans une atmosphère sèche. On obtient un poids brut approché des cendres. Il doit subir une correction, car les cendres sont plus ou moins colorées.

Puisqu'il nous fallait étudier la composition des cendres (les résultats seront donnés plus loin), nous avons traité le mélange coloré par l'eau acidulée par l'acide azotique. La plus grande partie se dissout avec dégagement d'acide carbonique. On filtre sur un filtre sans plis, où toute la matière insoluble est rassemblée, on lave à l'eau acidulée, puis à l'eau distillée. On obtient un résidu noir sur le filtre.

Celui-ci est desséché et incinéré dans un creuset de porcelaine taré. On pèse le résidu après refroidissement.

Ce poids est retranché du poids brut des cendres obtenu plus haut. Le résidu était toujours formé de  $\text{NiO}$  et  $\text{NiO}^2$  comme celui que nous obtenons plus loin, dans nos dosages d'iode et de chlore.

Pour les produits B, C, F, il faut noter une légère variante. Il est indispensable de traiter les cendres grises par l'eau distillée avant le traitement acide pour enlever la plus grande partie des iodures contenus dans les cendres.

Si l'on négligeait cette précaution, une partie de l'iode serait mise en liberté par l'acide azotique.

## RÉSULTATS

|                    | A                 | B                 | C                 | D                 | E                 | F                 | G                 |
|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Volume du liquide. | 20cm <sup>3</sup> | 15cm <sup>3</sup> | 10cm <sup>3</sup> | 10cm <sup>3</sup> | 10cm <sup>3</sup> | 10cm <sup>3</sup> | 15cm <sup>3</sup> |
| Poids des cendres. |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
| En gr.             | 0,2280            | 0,6422            | 0,3020            | 0,8616            | 1,0571            | 0,6166            | 0,6652            |

## Analyse des cendres.

La composition des cendres pouvant présenter de l'intérêt, nous y avons dosé un certain nombre d'éléments : l'iode, le chlore, le calcium et, incidemment, le soufre à l'état de sulfate.

Nous avons opéré ces dosages sur le liquide obtenu en purifiant les cendres brutes, comme nous l'avons dit plus haut.

La recherche du phosphore et de magnésium a toujours été négative. Le soufre n'a été trouvé en quantité appréciable que dans le produit A et à l'état de traces dans le produit C.

Le chlore et l'iode ont été dosés et séparés comme nous l'avons déjà décrit pour le dosage de l'iode et du chlore dans les liquides.

Le calcium existe dans tous les produits.

La solution provenant du dosage de l'iode et du chlore est débarrassée de l'argent en excès par l'acide chlorhydrique, filtrée, alcalinisée par l'ammoniaque et additionnée d'oxalate d'ammoniaque. On obtient un précipité d'oxalate de calcium, qui est calciné et transformé en sulfate de calcium, que l'on pèse.

### RÉSULTATS

|                           | A                 | B                 | C                 | D                 | E                 | F                 | G                 |
|---------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Volume du liquide.        | 20cm <sup>3</sup> | 15cm <sup>3</sup> | 10cm <sup>3</sup> | 10cm <sup>3</sup> | 10cm <sup>3</sup> | 10cm <sup>3</sup> | 15cm <sup>3</sup> |
| Poids des cendres.        |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
| <i>En gr.</i>             | 0,2280            | 0,6422            | 0,3020            | 0,8616            | 1,0571            | 0,6166            | 0,6652            |
| Iode. . . . <i>En gr.</i> | 0,0324            | 0,2691            | 0,1853            | 0,1974            | 0,2866            | 0,3715            | 0,2016            |
| Chlore. . . <i>En gr.</i> | 0,0532            | 0,1110            | 0,0289            | 0,1840            | 0,2172            | 0,0032            | 0,2010            |
| Calcium . . <i>En gr.</i> | 0,0424            | 0,0227            | traces            | 0,0156            | 0,0191            | 0,0060            | 0,0294            |
| Soufre. . . <i>En gr.</i> | 0,0025            | 0                 | traces            | 0                 | 0                 | 0                 | 0                 |

Nous sommes loin d'avoir dosé tous les éléments constitutifs, car nous avons un manquant considérable. Il est formé de sodium et d'acide carbonique qui se dégage ou reste dissous, lors du traitement des cendres par l'acide azotique dilué.

### Dosage de l'iode et du chlore dans les produits iodés et dans leurs extraits secs

Si l'on ajoute de l'azotate d'argent à chacun des sept liquides qui nous occupent, on obtient un précipité jaunâtre. Mais, si l'on peut facilement le recueillir, le laver, et même séparer l'iodure d'argent du chlorure par l'ammoniaque, lorsqu'il s'agit du produit G, pour tous les autres il est impossible de filtrer les liquides.

Nous avons varié les conditions d'expérience, en opérant la précipitation dans un liquide fortement acidulé par l'acide azotique à froid, vers  $60^{\circ}$  et même à l'ébullition ; en ajoutant au liquide du sulfate d'ammoniaque ou de magnésium, etc. Jamais nous n'avons réussi à rassembler d'une façon complète le précipité sur un filtre, à plus forte raison à le laver. Toujours, il reprenait l'état colloïdal.

D'ailleurs, comme nous le verrons plus loin, il est très probable que nous n'aurions pu ainsi déterminer l'iode total. Il nous a donc fallu avoir recours à la destruction de la matière organique. Nous avons suivi la méthode proposée par M. Bourcet.

Pour doser l'iode et le chlore, on mesure un volume connu de liquide dans un creuset aussi grand que possible ; on ajoute un poids de potasse environ cinq fois plus fort que celui de l'extrait contenu dans le volume du liquide employé, puis on chauffe avec beaucoup de précaution.

Il se produit, en effet, un boursofflement considérable, puis, quand le mélange s'épaissit, des projections qui pourraient amener des pertes de matière. Pendant cette première période, il se produit un dégagement de vapeurs, à odeur plus ou moins désagréable. Avec les produits C, D, G, notamment, l'odeur est infecte.

Vers la fin de l'opération, il se dégage des gaz qui brûlent spontanément à l'air, en donnant une flamme blafarde. Quand ce dégagement a cessé, on chauffe plus fortement pour fondre la masse. On ne réussit pas toujours. Tantôt la masse est noire ou grise, voire blanche, sans être fondue ; tantôt elle est blanche, complètement fondue et bien rassemblée au fond du creuset. Les masses colorées indiquent une combustion incomplète ; les masses blanches non fondues, une combustion complète avec transformation en carbonate peu fusible. C'est que, dans ces deux cas, il y a eu trop peu de potasse ou que, dans le cours des réactions, il s'est formé trop de carbonate. Chaque fois que nous avons eu une masse bien rassemblée, nous avons continué le dosage ; autrement, nous recommençons la destruction en augmentant la quantité de potasse.

Au début, nous nous sommes servi de creusets en argent ; mais, après deux ou trois fusions, le fond était fendillé et laissait couler la potasse. Nous avons alors employé des creusets en nickel. Ils ont mieux résisté ; nous avons souvent pu faire six fusions dans un même creuset. Mais il fallait constamment les surveiller, car les fentes ne sont pas toujours visibles au début.

Le nickel s'oxyde en donnant un mélange de  $\text{NiO}$  et de  $\text{NiO}^2$ , mais cela n'apporte aucune gêne dans les opérations ultérieures.

L'opération étant bien conduite, on obtient au fond du creuset une masse fondue absolument blanche. On la laisse refroidir, puis on la dissout dans de l'eau distillée. On obtient alors un liquide incolore dans lequel nage une poussière noire constituée par les oxydes de nickel.

Ce liquide est neutralisé lentement par l'acide azotique dans un grand vase de Bohême, en évitant tout échauffement notable. Il y a dégagement d'acide carbonique. Parfois, le liquide se colore en jaune, par suite de la mise en liberté d'iode. Dans ce cas, on le décolore en ajoutant un petit cristal de bisulfate de potassium. On filtre, on lave le filtre. Le liquide recueilli contient la totalité de l'iode et du chlore de la prise d'essai.

Nous nous sommes assuré que le résidu noir resté sur le filtre est bien formé de  $\text{NiO}$  et  $\text{NiO}^2$ . Pour cela, le filtre séché est incinéré dans un creuset de porcelaine et le résidu, traité par l'acide chlorhydrique bouillant. Une partie se dissout en

donnant une solution verte de chlorure de nickel. Le nouveau résidu, lavé et séché, est ensuite fondu avec du bisulfate de potassium. Il se dissout dans le bisulfate qui, par refroidissement, prend une teinte jaune verdâtre due au sulfate de nickel.

La solution incolore, légèrement acide, obtenue plus haut, est additionnée d'azotate d'argent en excès. Pour tous les liquides, on obtient un précipité, d'abord jaune, puis blanchissant à mesure qu'on ajoute l'azotate d'argent. Il est formé d'iodure et de chlorure d'argent. On alcalinise par l'ammoniaque jusqu'à solution du chlorure. On recueille l'iodure sur un filtre sans cendres, on le lave à l'eau ammoniacale à 10 pour 100, puis à l'eau distillée. Le filtre égoutté est porté à l'étuve; après dessiccation, il est incinéré avec les précautions d'usage.

Les eaux ammoniacales et de lavage sont réunies, puis acidulées par l'acide azotique. Le chlorure d'argent se précipite. Il est recueilli et pesé à son tour. Des poids d'iodure et de chlorure trouvés, on déduit les poids d'iode et de chlore contenus dans la prise d'essai.

### RÉSULTATS

|                                                 | A                 | B                | C                | D                 | E                | F                | G                |
|-------------------------------------------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|
| Volume employé. .                               | 20cm <sup>3</sup> | 5cm <sup>3</sup> | 5cm <sup>3</sup> | 40cm <sup>3</sup> | 5cm <sup>3</sup> | 5cm <sup>3</sup> | 5cm <sup>3</sup> |
| Iode total . <i>En gr.</i>                      | 0,2089            | 0,2284           | 0,2062           | 0,5396            | 0,3327           | 0,4254           | 0,2433           |
| Iode dans extrait<br>sec. . . <i>En gr.</i>     | 0,1933            | 0,2275           | 0,2062           | 0,5391            | 0,3295           | 0,4243           | 0,2336           |
| Chlore total <i>En gr.</i>                      | 0,1227            | 0,0685           | 0,0365           | 0,2397            | 0,1633           | 0,0059           | 0,1065           |
| Chlore dans extrait<br>sec. . . . <i>En gr.</i> | 0,1178            | 0,0673           | 0,0365           | 0,2351            | 0,1433           | 0,0049           | 0,1048           |

De l'examen de ce tableau, il résulte qu'aucun de ces produits ne perd d'iode, ni de chlore à 100-105°.

### Dosage de l'iode existant sous forme d'acide iodhydrique ou d'iodure.

Nous avons employé l'acide iodique pour précipiter l'iode sous cette forme, suivant l'équation :



L'iode ainsi mis en liberté et recueilli est donc fourni pour 1/6 par l'acide iodique et pour 5/6 par le produit soumis au dosage.

Voici les détails de l'opération :

On verse dans une petite ampoule à décanter le volume de liquide sur lequel on doit opérer et on l'étend d'eau considérablement. On ajoute ensuite 15 à 20 cc.

de chloroforme, puis une solution d'acide iodique en quantité légèrement supérieure à celle qui est nécessaire pour précipiter tout l'iode et l'on agite.

Il se produit une émulsion excessivement stable qui, laissée à elle-même, met plusieurs jours pour se rassembler. On peut abrégér énormément le temps nécessaire à la séparation, en faisant chauffer très légèrement l'ampoule, loin au-dessus d'une flamme, de façon à éviter toute perte d'iode par volatilisation.

Lorsqu'on ajoute l'acide iodique, le liquide se trouble par précipitation de l'iode et aussi d'une partie de la matière organique qui adhère plus ou moins fortement aux parois de l'ampoule. A mesure qu'on enlève de l'iode par le chloroforme, le liquide s'éclaircit et les parois se nettoient.

On remplace le chloroforme plusieurs fois, jusqu'à ce qu'il reste incolore. Le liquide est devenu à ce moment parfaitement limpide. On s'assure alors qu'une nouvelle addition d'acide iodique ne donne pas de précipité. Tout le chloroforme employé est réuni dans une ampoule à décantier, où on le lave soigneusement à l'eau distillée pour enlever toute trace d'acide iodique qui aurait pu être entraîné.

On titre enfin l'iode en décolorant le chloroforme par l'hyposulfite de sodium. Pour cela, on recouvre le chloroforme, dans un flacon bouché à l'émeri, d'une légère couche d'eau distillée, puis on ajoute la solution  $\frac{N}{10}$  d'hyposulfite au moyen d'une burette de Mohr. Après chaque addition, on agite fortement. Il se fait de l'iodure de sodium qui, enlevant de l'iode au chloroforme, colore la couche aqueuse en brun. On ajoute l'hyposulfite jusqu'à décoloration complète et du chloroforme et de la couche aqueuse. La limite de la réaction est extrêmement nette.

Ces dosages ont été faits au moins deux fois chacun, et nous n'avons jamais trouvé, de l'un à l'autre, de différences supérieures à une ou deux divisions. Souvent même, à plusieurs mois d'intervalle, nous retrouvons le même nombre.

Un seul produit, F, ne donne pas d'émulsion. L'addition d'acide iodique met de l'iode en liberté, mais celui-ci se redissout très rapidement dans le liquide aqueux et le chloroforme ne s'empare, chaque fois, que d'une partie de ce qui a été précipité.

Il est donc, dans ce cas, nécessaire d'employer beaucoup plus d'acide iodique que ne l'indique l'équation donnée plus haut.

Pour éviter d'en employer un trop grand excès, nous avons dû ne l'ajouter que goutte à goutte et agiter rapidement aussitôt après chaque addition. Malgré cela, le dosage ne manque pas de précision et l'on ne peut craindre de n'avoir pas détruit tout l'acide iodhydrique, puisque, précisément, nous avons (et c'est le seul cas) retrouvé, sous cette forme, très exactement, l'intégralité de l'iode.

## RÉSULTATS

|                                          | A                 | B                | C                | D                | E                | F                | G                |
|------------------------------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Volume du liquide.<br>I sous forme de HI | 20cm <sup>3</sup> | 5cm <sup>3</sup> | 5cm <sup>3</sup> | 5cm <sup>3</sup> | 5cm <sup>3</sup> | 5cm <sup>3</sup> | 5cm <sup>3</sup> |
| En gr.                                   | 0,1577            | 0,2116           | 0,1985           | 0,2635           | 0,3207           | 0,4254           | 0,2233           |

## Iode substitué.

L'iode substitué sera naturellement la différence entre l'iode total et l'iode sous forme d'acide iodhydrique.

## Dosage de l'azote total.

Pour nos dosages d'azote, nous avons employé le procédé Kjeldhal, bien que l'on sache qu'il ne donne pas d'une façon rigoureuse tout l'azote des matières albuminoïdes, et, naturellement, des peptones. Mais pour les recherches comparatives que nous avons en vue, la chose n'avait qu'une importance minime.

La prise d'essai a quelque peu varié dans nos dosages. Nous désirions, autant que possible, doser de 30 à 40 milligrammes d'azote. Mais il était nécessaire d'avoir à mesurer un volume de liquide assez grand pour que l'erreur dans la mesure soit aussi faible que possible. Le volume de cette prise a varié de 1 à 3 cc.

La matière organique était détruite par 50 grammes d'acide sulfurique pur. Pour activer la destruction, nous ajoutions quelques gouttelettes de mercure. Le sulfate mercurique formé était réduit par l'hypophosphite de sodium, avant que l'ammoniaque ne fût mise en liberté par la soude. On distillait ensuite.

La plupart des distillations ont été effectuées dans un appareil en verre comportant un joint de caoutchouc. Comme nous faisons en même temps des dosages d'azote dans des peptones (dosages que nous exposerons plus loin) et que nous trouvions des nombres nous paraissant faibles, nous avons craint que des pertes d'ammoniaque ne se soient produites. Nous avons recommencé nos dosages en employant pour la distillation l'appareil Aubin.

Nous avons retrouvé identiquement les mêmes nombres. La plus grande différence constatée a été de deux divisions d'eau de baryte  $\frac{N}{7}$ . Ceci démontre en même temps l'exactitude de nos prélèvements.

Le seul avantage que nous avons constaté à l'usage de l'appareil Aubin est une rapidité plus grande de la distillation. Il donne également une plus grande sécurité, attendu qu'avec notre appareil en verre on peut toujours craindre que de l'ammoniaque ait fui par le joint de caoutchouc.

Il est bon toutefois de contrôler la parfaite étanchéité du tube d'étain d'un appareil neuf. Nous en avons rencontré un qui présentait une très légère fissure, mais par où les vapeurs ammoniacales sortaient.

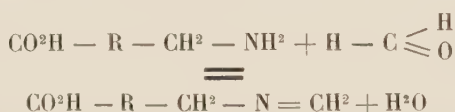
## RÉSULTATS

|                             | A                | B                | C                | D                | E                | F                | G                  |
|-----------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|
| Volume du liquide.          | 3cm <sup>3</sup> | 2cm <sup>3</sup> | 2cm <sup>3</sup> | 4cm <sup>3</sup> | 4cm <sup>3</sup> | 2cm <sup>3</sup> | 4cm <sup>3</sup> 5 |
| Poids d'azote <i>En gr.</i> | 0,0304           | 0,0772           | 0,0406           | 0,0576           | 0,0874           | 0,0280           | 0,0724             |

## Dosage des amino-acides.

Nous avons employé la méthode de Sørensen, basée sur la remarque suivante de Schiff. Quand, à une solution neutre d'un corps possédant une fonction amine et une fonction acide, on ajoute de l'aldéhyde formique, la solution devient acide.

La fonction amine est détruite et remplacée par une combinaison méthylénique suivant l'équation suivante.



La fonction acide persiste seule, et peut faire l'objet d'un dosage acidimétrique.

Tous nos liquides étant acides, nous les avons d'abord saturés par la solution de soude  $\frac{\text{N}}{5}$  en prenant comme indicateur la phtaléine. A ce liquide neutre nous avons ajouté 10 cc. de formol du commerce préalablement neutralisé à la soude. La phtaléine se trouvait immédiatement décolorée.

Nous ramenions le virage par une nouvelle addition de soude. Cette dernière quantité correspond à l'acide rendu actif sur l'indicateur, et, par conséquent, à la fonction amine disparue.

Mais comme nous opérions sur des liquides très diversement colorés, le choix de la teinte indiquant la neutralisation a été assez délicat et nous a causé quelque embarras.

S'il est facile de saisir avec précision l'apparition de la teinte rose quand on examine des peptones, pour un de nos liquides, même dilué à  $\frac{1}{10}$ , cela est impossible. En revanche, le maximum de coloration est constaté avec facilité. Il est atteint lorsqu'une goutte de soude, tombant dans la solution rose, ne produit plus de stries rouges.

Il est utile de faire remarquer que nous avons opéré tous nos titrages sur 100 cc. de dilution additionnés d'une goutte de solution alcoolique de phtaléine.

Pour un autre, F, celui qui est le moins coloré, si l'on aperçoit très bien l'apparition de la teinte rose, celle-ci croît insensiblement, très lentement, au moins quand on sature l'acidité originale du liquide.

Ainsi, pour le produit A, nous n'avons pu déterminer l'apparition de la teinte rose, mais nous constatons avec précision le maximum ; pour le produit F, nous avons pu déterminer l'apparition de la teinte rose dans les deux dosages, et le maximum dans le dernier seulement ; pour les cinq autres produits, nous avons pu noter les deux minima et les deux maxima.

# RÉSULTATS

|                                                        | A                 | B                | C                | D                | E                | F                 | G                |
|--------------------------------------------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|
| Volume du liquide.                                     | 10cm <sup>3</sup> | 5cm <sup>3</sup> | 5cm <sup>3</sup> | 5cm <sup>3</sup> | 5cm <sup>3</sup> | 10cm <sup>3</sup> | 5cm <sup>3</sup> |
| Poids d'azote aminé d'après les minima . <i>En gr.</i> | »                 | 0,0123           | 0,0104           | 0,0204           | 0,0199           | 0,0434            | 0,0143           |
| Poids d'azote aminé d'après les maxima . <i>En gr.</i> | 0,0168            | 0,0095           | 0,0064           | 0,0174           | 0,0176           | »                 | 0,0129           |

En comparant les nombres des deux dernières lignes, on voit que, suivant que l'on choisira comme limite de saturation l'apparition de la teinte rose ou le maximum d'intensité de la teinte rouge, on aura des nombres plus ou moins forts indiquant le poids d'azote aminé. Dans le premier cas, nous aurons un nombre trop faible, pour le produit A, si nous prenons 0,0168. Dans le second cas, pour le produit F, un nombre trop fort, si nous prenons 0,0434.

## Analyse du produit H

Pour ce produit, qui est totalement différent des sept premiers, nous avons cherché à savoir quelle était sa composition exacte.

Nous avons obtenu les résultats suivants pour 5 cc. :

|                               | gr.    |
|-------------------------------|--------|
| Extrait sec. . . . .          | 0,1364 |
| Iode total . . . . .          | 0,0227 |
| Iode dans l'extrait . . . . . | 0,0132 |
| Iode libre . . . . .          | 0,0095 |
| Cendres . . . . .             | 0,0100 |

Lorsqu'on chauffe le produit, l'iode qui est précipité semble se dissoudre. Une partie cependant se volatilise; le liquide devient d'abord brun rouge, transparent, puis sa coloration diminue d'intensité. Si on l'étend d'eau, il se décolore presque entièrement.

Traité à l'ébullition, pendant quelques minutes, par quelques gouttes d'acide chlorhydrique pur, il devient complètement incolore, et réduit alors la liqueur de Fehling.

On peut conclure que c'est de l'iododextrine.

**TABEAU I**  
CONSTANTES PHYSIQUES DES LIQUIDES IODÉS

|                                                     | A        | B        | C                                   | D         | E         | F       | G        | H        |
|-----------------------------------------------------|----------|----------|-------------------------------------|-----------|-----------|---------|----------|----------|
| Densité . . . .                                     | 1,0425   | 1,1132   | Aqueux<br>1,0660                    | 1,1555    | 1,2180    | 1,1030  | 1,1370   | 1,0140   |
| Conductibilité<br>électrique . .                    | 12,958   | 26,280   | Alcool<br>6,336<br>Aqueux<br>23,540 | 22,633    | 22,333    | 36,267  | 25,933   | 2,030    |
| Abaissement du<br>point de con-<br>gélation . . .   | 1°073    | 2°800    | 1°937                               | 8°600     | 5°700     | 5°010   | 3°845    | 0°245    |
| Déviation au po-<br>larimètre sous<br>2 décim . . . | — 10°    | — 50°40' | — 23°20'                            | — 96°40'  | — 129°20' | — 6°16' | — 63°20' | + 3°20'  |
| Pouvoir rota-<br>toire absolue<br>l'extrait sec .   | — 47°36' | — 91°27' | — 63°47'                            | — 109°43' | — 91°22'  | — 14°58 | — 92°11' | + 61°51' |

**TABEAU II**  
COMPOSITION DES LIQUIDES IODÉS PAR 100 CC. DE LIQUIDE

|                                          | A       | B      | C      | D      | E      | F      | G      |
|------------------------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                          | gr.     | gr.    | gr.    | gr.    | gr.    | gr.    | gr.    |
| Extrait au bain-<br>marie bouillant..    | 11,280  | 27,700 | 18,288 | 47,412 | 79,756 | 22,900 | 37,346 |
| Extrait sec à +105°                      | 10,510  | 27,700 | 18,288 | 44,000 | 70,772 | 20,920 | 34,296 |
| Cendres. . . . .                         | 1,140   | 4,280  | 3,020  | 8,616  | 10,570 | 6,166  | 4,435  |
| Iode total. . . . .                      | 1,0445  | 4,568  | 4,124  | 5,396  | 6,654  | 8,509  | 4,866  |
| Iode dans extrait<br>à +105° . . . . .   | 0,9915  | 4,550  | 4,124  | 5,391  | 6,590  | 8,486  | 4,672  |
| Iode sous forme de<br>HI ou d'iodure. .  | 0,78875 | 4,232  | 3,970  | 5,270  | 6,4130 | 8,509  | 4,466  |
| Iode substitué. . .                      | 0,2558  | 0,336  | 0,154  | 0,126  | 0,241  | 0      | 0,400  |
| Chlore total. . . .                      | 0,6135  | 1,369  | 0,730  | 2,397  | 3,266  | 1,1800 | 2,129  |
| Chlore dans extrait<br>à +105° . . . . . | 0,589   | 1,346  | 0,730  | 2,351  | 2,866  | 0,98   | 2,096  |
| Azote total . . . .                      | 1,013   | 3,860  | 2,030  | 5,770  | 8,740  | 1,400  | 4,833  |
| Azote aminé :                            |         |        |        |        |        |        |        |
| Maxima. . . . .                          | »       | 0,2464 | 0,4088 | 0,2072 | 0,3976 | 0,434  | 0,2856 |
| Minima. . . . .                          | 0,168   | 0,1904 | 0,3528 | 0,1288 | 0,3528 | »      | 0,2576 |

TABLEAU III

ÉLÉMENTS DOSÉS DANS LES CENDRES DE 100 CC.

|                   | A     | B     | C      | D     | E     | F     | G     |
|-------------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
|                   | gr.   | gr.   | gr.    | gr.   | gr.   | gr.   | gr.   |
| Iode . . . . .    | 0,162 | 1,800 | 1,853  | 1,974 | 2,866 | 3,715 | 1,344 |
| Chlore . . . . .  | 0,266 | 0,740 | 0,889  | 1,840 | 2,172 | 0,032 | 1,340 |
| Soufre . . . . .  | 0,012 | 0     | traces | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Calcium. . . . .  | 0,212 | 0,151 | traces | 0,156 | 0,382 | 0,060 | 0,196 |
| Manquant. . . . . | 0,486 | 1,589 | 0,878  | 4,646 | 5,250 | 2,359 | 1,595 |

### Discussion des nombres fournis par l'étude des produits iodés

Ces nombres vont nous permettre de tirer quelques conclusions sur la constitution de ces combinaisons.

D'abord, il ressort nettement de leur examen] que ce ne sont pas des solutions à différents titres d'un même corps ou mélange de corps. Si l'on met en regard, notamment, la conductibilité électrique et l'abaissement du point de congélation avec la proportion d'extrait, comme dans le tableau suivant, on voit qu'il n'y a aucune proportionnalité entre les constantes physiques et l'extrait.

|                                                      | A      | B     | C      | D      | E      | F      | G      |
|------------------------------------------------------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Extrait sec à +105°<br><i>En gr.</i>                 | 10,510 | 37,70 | 18,288 | 44,0   | 70,772 | 20,920 | 34,296 |
| Conductibilité élec-<br>trique . . . . .             | 12,958 | 26,28 | 23,54  | 22,633 | 22,333 | 36,267 | 25,933 |
| Abaissement du<br>point de congéla-<br>tion. . . . . | 1°073  | 2°800 | 1°937  | 8°600  | 5°700  | 5°010  | 3°845  |

Le pouvoir rotatoire absolu des extraits varie dans des limites énormes : de — 14°58' à — 109°43'.

Les rapports que l'on pourrait chercher entre l'iode et la matière organique, l'iode total et les cendres, l'iode total et l'azote total, l'iode de l'acide iodhydrique et l'azote aminé sont excessivement variables et montrent qu'un même poids d'iode a réagi sur des quantités diverses de matières organiques.

Nous savons déjà que tous ces produits contiennent de l'iode sous forme d'acide iodhydrique ou d'iodure. Mais le rapport entre l'iode sous cette forme et l'iode total est différent pour chacun d'eux, et varie entre 75 et 100 pour 100.

Rapport  $\frac{\text{Iode de HI ou d'Iodure}}{\text{Iode Total}}$ , pour 100 d'Iode Total

| A     | B     | C     | D     | E     | F   | G     |
|-------|-------|-------|-------|-------|-----|-------|
| 75,51 | 93,01 | 96,26 | 97,66 | 96,38 | 100 | 91,78 |

Inversement, le rapport entre l'iode substitué et l'iode total donne pour 100 d'iode total :

| A     | B    | C    | D    | E    | F | G    |
|-------|------|------|------|------|---|------|
| 24,49 | 6,99 | 3,74 | 2,34 | 3,62 | 0 | 8,22 |

Quand on examine la composition des cendres, on trouve encore des différences profondes. Elles contiennent des proportions d'iode des plus variables de 14,21 à 61,35 pour 100.

| A     | B     | C     | D     | E     | F     | G     |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 14,21 | 42,05 | 61,35 | 22,91 | 27,11 | 60,25 | 30,30 |

Une proportion très variable de l'iode total se retrouve après combustion, sous forme minérale. Nous trouvons, en effet, de 15,51 à 44,93 pour 100.

| A     | B     | C     | D     | E     | F     | G     |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 15,51 | 39,40 | 44,93 | 36,58 | 43,07 | 43,69 | 27,62 |

Il est très probable, d'après cela, qu'une partie de l'iode est, dans la solution même, sous forme d'iodure de sodium ou de calcium, le surplus étant sous forme d'acide iodhydrique, défalcation faite de l'iode substitué. L'examen microscopique de l'extrait sec du produit B nous le laissait déjà supposer.

L'étude de l'azote est également très intéressante. Comme dans les peptones, nous trouvons pour le rapport entre l'azote total et la matière organique des nombres différents : de 9,49 à 16,48 pour 100.

| A     | B     | C     | D     | E     | F    | G     |
|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| 10,81 | 16,48 | 13,29 | 16,31 | 14,51 | 9,49 | 14,91 |

Mais le rapport entre l'azote aminé et l'azote total présente des différences beaucoup plus importantes. Il varie, en effet, entre 4,55 et 31 pour 100.

| A     | B    | C     | D    | E    | F    | G    |
|-------|------|-------|------|------|------|------|
| 16,58 | 6,38 | 10,20 | 7,08 | 4,55 | 31,0 | 5,82 |

Nous trouvons ici, parfois, des nombres très faibles, de même ordre que ceux des peptones de gélatine. Le produit F, contenant 31 pour 100 de son azote sous forme aminée, est probablement fait avec une peptone pancréatique. Pour ce produit, le rapport entre l'iode total et l'extrait donne 37,12 pour 100; celui entre l'iode et la matière organique iodée est de 57,67 pour 100. Ces rapports en font un type tout à fait à part.

|                             | A      | B      | C      | D      | E      | F      | G      |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                             | p. 100 | p. 100 | p. 100 | p. 100 | p. 100 | p. 100 | p. 100 |
| Iode total                  |        |        |        |        |        |        |        |
| Extrait sec . . . . .       | 9,94   | 16,50  | 22,55  | 12,26  | 9,40   | 37,12  | 14,19  |
| Iode total                  |        |        |        |        |        |        |        |
| Matière organique iodée . . | 10,30  | 19,50  | 27,01  | 15,25  | 14,52  | 57,67  | 14,79  |

Ses constantes physiques, spécialement son pouvoir rotatoire si faible, ne font que confirmer cette opinion.

L'acide iodhydrique se trouve, dans ces produits, en présence de fonctions alcalines (amines et autres). Il est vraisemblable qu'il les sature.

L'étude des rapports entre l'iode et l'azote sous leurs différentes formes est particulièrement intéressante. Dans le tableau suivant, nous indiquons le nombre d'atomes d'iode qui se trouvent en présence d'un atome d'azote.

|                       | A      | B      | C      | D      | E      | F      | G      |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                       | p. 100 | p. 100 | p. 100 | p. 100 | p. 100 | p. 100 | p. 100 |
| Iode total            |        |        |        |        |        |        |        |
| Azote total . . . . . | 0,113  | 0,130  | 0,224  | 0,403  | 0,110  | 0,622  | 0,109  |
| I de HI               |        |        |        |        |        |        |        |
| Azote total . . . . . | 0,085  | 0,121  | 0,215  | 0,100  | 0,106  | 0,622  | 0,100  |
| I de HI               |        |        |        |        |        |        |        |
| Azote aminé . . . . . | 0,500  | 1,89   | 1,08   | 2,80   | 1,77   | 1,08   | 1,72   |

Si nous considérons l'azote total, nous voyons que, dans tous les produits, il est en quantité suffisante pour saturer tout l'acide iodhydrique, s'il est engagé entièrement dans des fonctions alcalines. Mais si nous considérons spécialement l'azote aminé, nous constatons que, dans le produit A, tout l'acide iodhydrique peut être saturé par des fonctions amines, dans les produits C et F un léger excès d'acide sera libre ou combiné à des fonctions très peu basiques. Les produits B, D, E, G renferment une proportion considérable d'acide iodhydrique dans ces dernières conditions.

La comparaison des constantes physiques des produits iodés permet des remarques analogues à celles que nous ferons plus loin à propos des peptones. (Voir tableau I). Là encore, nous trouvons des produits qui (C et D), ayant des conductibilités électriques égales, possèdent un abaissement du point de congélation très différent, ou dont ces deux constantes physiques varient en sens contraires (E, F, G).

Les liquides B, D, E, G fournissent des extraits possédant un pouvoir rotatoire très élevé; il faut remarquer que les nombres du tableau n'ont subi aucune correction relative à la teneur en cendres. Si l'on pouvait déterminer d'une façon précise la quantité de matière organique existant dans ces extraits, on aurait des nombres encore plus forts. Mais les nombres indiqués sont absolument comparables à ceux que nous ont donnés les peptones de gélatine. Ils nous ont déjà permis de faire la même remarque au sujet du rapport entre l'azote aminé et l'azote total.

---

# CONSTANTES PHYSIQUES ET ANALYSES

## DE QUELQUES PEPTONES COMMERCIALES

---

Nous avons complété ce travail en déterminant, pour un certain nombre de peptones commerciales sur lesquelles nous avons pu nous procurer des renseignements, les mêmes constantes physiques que nous avons déterminées pour les peptones iodées.

Nous en avons fait l'analyse dans les mêmes conditions et avec les mêmes méthodes que nous avons décrites précédemment.

Sur l'un des échantillons, nous avons dosé l'humidité en maintenant un poids connu de cette peptone dans le vide en présence d'acide sulfurique jusqu'à poids constant.

Dans ce même échantillon complètement desséché, nous avons dosé l'azote en brûlant la peptone par l'oxyde de cuivre dans une grille à combustion et en recueillant le gaz au moyen d'une trompe à mercure.

Ce mode de dosage nous a donné un résultat un peu plus fort que par la méthode de Kjeldhal.

Dans les cendres d'un autre échantillon, nous avons dosé le manquant et nous avons ainsi trouvé qu'il était entièrement formé de carbonate de soude.

Des recherches du même ordre que celles que nous présentons ont été publiées d'une part, par MM. Javillier et Guérithault <sup>(1)</sup>; d'autre part, par M. Lematte <sup>(2)</sup>. Mais il nous a semblé que, dans ces domaines fort obscurs, il n'était pas déplacé de présenter de nouvelles observations.

Pour avoir des données comparables, nous avons tout d'abord déterminé les constantes des solutions contenant 1 pour 100 d'azote dosé par la méthode de Kjeldhal. (Voir tableau I.)

En examinant et comparant méthodiquement les nombres du tableau I, il est possible d'en tirer des conclusions présentant quelque intérêt.

### Densités.

Les densités varient dans le même sens que la quantité de peptone dissoute dans un même volume de solution, mais sans proportionnalité rigoureusement exacte.

---

<sup>(1)</sup> JAVILLIER et GUÉRITHAULT. *Bullet. de Pharmacol.*, t. XVII, p. 63, 1910.

<sup>(2)</sup> LEMATTE. *Bullet. de la Soc. Ph.*, t. XVII, p. 328, 1910.

TABLEAU IV

CONSTANTES PHYSIQUES DE PEPTONES COMMERCIALES  
SOLUTIONS CONTENANT 1 GR. D'AZOTE POUR 100 CC.

|    |                                                                   | Poids de Peptone<br>correspondant | Cendres<br>correspondantes | Densité | Abaissement<br>du point<br>de congélation | Conductibilité<br>électrique<br>$\frac{N}{KCl} = \frac{1}{100}$ | Rotation<br>sur 2 décim. |
|----|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|---------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------|
| 1  | Peptone Codex . . . . .                                           | gr.<br>7,04                       | gr.<br>0,983               | 1,0245  | 0°749                                     | 8,83                                                            | — 9°                     |
| 2  | Peptone spongieuse . . .                                          | 9,50                              | 1,545                      | 1,0270  | 0°737                                     | 9,13                                                            | — 8°16'                  |
| 3  | Peptone de fibrine pepsique. . . . .                              | 8,38                              | 1,54                       | 1,0277  | 0°675                                     | 11,33                                                           | — 6°48'                  |
| 4  | Peptone de sang pepsique. . . . .                                 | 7,09                              | 1,40                       | 1,0225  | 0°577                                     | 8,875                                                           | — 7°12'                  |
| 5  | Peptone de déchets de viande pepsique (1) . .                     | 7,87                              | 1,806                      | 1,0215  | 0°663                                     | »                                                               | — 6°18'                  |
| 6  | Peptone de viande saturée à la soude après filtration. . . . .    | »                                 | »                          | 1,0210  | 0°757                                     | 9,228                                                           | — 10°24'                 |
| 7  | Peptone de viande pepsique saturée avec carbonate de calcium. . . | 8,22                              | 1,55                       | 1,0288  | 0°719                                     | 10,25                                                           | — 9°06'                  |
| 8  | Peptone gélatinée. . . .                                          | 6,88                              | 0,707                      | 1,0288  | 0°495                                     | 6,758                                                           | — 14°12'                 |
| 9  | Peptone de gélatine. . .                                          | 6,12                              | 0,325                      | 1,0182  | 0°239                                     | 3,634                                                           | — 10°48'                 |
| 10 | Peptone de fibrine pancréatique. . . . .                          | 7,81                              | 0,254                      | 1,0220  | 1°027                                     | 5,87                                                            | — 3°                     |
| 11 | Peptone de viande pancréatique. . . . .                           | 7,85                              | 0,452                      | 1,0268  | 1°031                                     | 6,636                                                           | — 3°48'                  |

(1) Nous appelons « peptone de déchets de viande », celle qui est obtenue par digestion du résidu de la préparation du suc musculaire.

### Point cryoscopique

Le point cryoscopique n'est pas uniquement en rapport avec la composition minérale des peptones.

L'importance du rôle que joue la matière organique est telle qu'un échantillon de peptone moins riche en sels pourra avoir un abaissement du point de congélation plus élevé.

Les peptones pancréatiques, quoique moins minéralisées que les peptones pepsiques, ont un point cryoscopique beaucoup plus élevé, ce qui prouve, une

fois de plus, le poids moléculaire plus faible des espèces chimiques qui les constituent.

Inversement, les peptones de gélatine ou gélatinées ont un point cryoscopique plus faible que les peptones pepsiques.

## Pouvoir rotatoire

Toutes les peptones essayées sont lévogyres. En calculant leur pouvoir rotatoire absolu, nous trouvons les nombres suivants :

|          |           |          |           |           |          |          |
|----------|-----------|----------|-----------|-----------|----------|----------|
| <u>1</u> | <u>2</u>  | <u>3</u> | <u>4</u>  | <u>5</u>  | <u>6</u> | <u>7</u> |
| — 64°11' | — 41°32'  | — 40°35' | — 50°46'  | — 40°     | ?        | — 55°21' |
|          | <u>8</u>  | <u>9</u> | <u>10</u> | <u>11</u> |          |          |
|          | — 103°12' | — 88°14' | — 19°12'  | — 24°12'  |          |          |

Les peptones de gélatine ou gélatinées (8 et 9) ont un pouvoir rotatoire beaucoup plus élevé que les peptones de fibrine ou de viande, comme il était naturel de s'y attendre et comme on l'a déjà signalé (confirmation des observations de J. Béchamp <sup>(1)</sup>, et Javillier et Guérithault) <sup>(2)</sup>.

Les peptones pancréatiques essayées (10 et 11) ont un pouvoir rotatoire beaucoup plus faible que les peptones pepsiques de viande ou de fibrine, ce qui confirme les données de Béchamp, de Harlay; mais l'on sait qu'avec les peptones commerciales, les différences ne sont pas toujours aussi tranchées que nous le voyons ici; la seule notion du pouvoir rotatoire est insuffisante pour la diagnose de la nature pepsique ou trypsique d'une pepsine médicinale, d'après Javillier et Guérithault.

## Conductibilité électrique

Il n'y a pas proportionnalité entre la teneur en matière minérale et la conductibilité électrique. La matière organique joue donc un certain rôle. Pour deux peptones différentes, le point cryoscopique et la conductibilité peuvent varier en sens contraires.

La conductibilité des peptones pancréatiques est plus faible que celle des peptones pepsiques de même matière protéique. Il fallait s'y attendre, étant donnée la plus faible proportion des cendres des peptones pancréatiques.

Parmi les peptones pepsiques, celles de gélatine ou qui sont gélatinées ont une conductibilité moindre que celles de fibrine ou de viande.

On peut donc caractériser les trois catégories de peptones examinées de la façon suivante :

Le point cryoscopique des peptones pepsiques de gélatine est plus faible que celui des peptones pepsiques de viande ou de fibrine. Le point cryoscopique des peptones pancréatiques de viande ou de fibrine est au contraire plus élevé que celui des peptones pepsiques de même origine.

Le pouvoir rotatoire des peptones pepsiques de gélatine est supérieur à celui

<sup>(1)</sup> BECHAMP. C. R. *Ac. Sc.*, p. 883, 1872.

<sup>(2)</sup> JAVILLIER et GUÉRITHAULT. *Bullet. de la Soc. Ph.*, t. XVII, p. 63, 1910.

des peptones pepsiques de viande ou de fibrine. Celui des peptones pancréatiques de viande ou de fibrine est au contraire plus faible.

La conductibilité électrique des peptones pepsiques de gélatine, de même que celle des peptones pancréatiques de viande ou de fibrine, est plus faible que celle des peptones pepsiques de viande ou de fibrine.

## Etude chimique.

*Azote.* — La teneur en azote varie considérablement suivant les échantillons examinés (Voir tableau II). Si l'on défalque les cendres on a les résultats suivants :

| 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6 | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    |
|-------|-------|-------|-------|-------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| 16,58 | 12,58 | 14,61 | 17,56 | 14,73 | ? | 14,90 | 16,80 | 17,24 | 13,23 | 13,50 |

*Azote aminé.* — Le rapport entre l'azote aminé et l'azote total donne pour 100 d'azote total :

| 1    | 2    | 3 | 4    | 5    | 6    | 7    | 8   | 9    | 10   | 11    |
|------|------|---|------|------|------|------|-----|------|------|-------|
| 7,84 | 10,8 | 7 | 8,96 | 7,84 | 8,96 | 9,24 | 5,6 | 3,92 | 36,4 | 36,44 |

Là encore on retrouve les trois groupes de peptones :

Les peptones pancréatiques contiennent beaucoup plus d'azote aminé que les peptones pepsiques. Parmi celles-là, les peptones de gélatine sont celles qui en contiennent le moins.

Les chiffres trouvés sont d'ailleurs dans les limites indiquées par Javillier et Guérithault. La comparaison de ces diverses données conduit, en effet, aux résultats suivants :

Peptones pepsiques :

N aminé pour 100 de N total : 7,3 à 16,9 (Jav. et Guér.) ; 7 à 10,8 (Pépin).

Peptones pancréatiques :

N aminé pour 100 N total : 20,7 à 60,9 (Jav. et Guér.) ; 36,4 (Pépin).

Quant aux peptones de gélatine, il y a lieu de penser qu'elles étaient pepsiques, car le pourcentage de l'azote aminé est faible ; il est d'ailleurs classique que la pepsine n'hydrolyse guère la gélatine.

*Cendres.* — Dans le tableau II les dosages de chlore total indiqués ont été effectués en détruisant la peptone par un grand excès de potasse pure. Il est en effet extraordinairement difficile, sinon impossible, de brûler la peptone sans qu'il se forme des chlorures volatils (probablement du chlorure d'ammonium) pendant que les bases se fixent à l'état de carbonates. Les cendres doivent donc contenir moins de chlorures que n'en fournit la destruction par la potasse ; c'est ce que l'on constate, mais les chiffres trouvés pourraient fort bien être différents dans une autre opération. L'incinération a toujours été faite en plusieurs temps : carbonisation suivie d'une lixiviation qui enlève la majeure partie des sels solubles ; combustion du charbon resté sur filtre, lixiviation nouvelle et combustion nouvelle du résidu charbonneux, si c'était nécessaire, etc. Comme il pouvait s'être formé des sels insolubles ( $\text{CO}_3\text{Ca}$ , notamment), les cendres étaient additionnées d'acide nitrique étendu jusqu'à acidité au tournesol avant d'être soumises aux dosages de chlore, de calcium et de soufre.

TABLEAU V

ANALYSE CHIMIQUE DE PEPTONES COMMERCIALES  
POUR 100 GRAMMES DE PEPTONE

|    |                                                                  | Azote total | Azote aminé | Chlore total<br>par KOH | Cendres                                      | Chlore<br>des cendres | Calcium<br>des cendres | Soufre |
|----|------------------------------------------------------------------|-------------|-------------|-------------------------|----------------------------------------------|-----------------------|------------------------|--------|
|    |                                                                  | gr.         | gr.         | gr.                     | gr.                                          | gr.                   | gr.                    | gr.    |
| 1  | Peptone codex . . . . .                                          | 14,26       | 0,784       | 7,024                   | 14,                                          | 6,42                  | 0,26                   | 0,164  |
| 2  | Peptone spongieuse <sup>(1)</sup> . . . . .                      | 10,53       | 1,08        | 5,71                    | 16,27                                        | 5,42                  | 2,85                   | 0,076  |
| 3  | Peptone de fibrine pepsique . . . . .                            | 11,93       | 0,70        | 8,60                    | 18,37                                        | 8,20                  | 6,648                  | 0,9    |
| 4  | Peptone de sang pepsique <sup>(2)</sup> . . . . .                | 14,09       | 0,896       | 8,464                   | 19,76                                        | 8,35                  | 5,868                  | 0,208  |
| 5  | Peptone de déchets de viande pepsique . . . . .                  | 12,7        | 0,784       | 7,82                    | 13,79                                        | 6,31                  | 3,842                  | »      |
| 6  | Peptone de viande saturée à la soude après filtration . . . . .  | »           | 0,896       | 7,32                    | 13,18                                        | 6,36                  | 0,600                  | »      |
| 7  | Peptone de viande neutralisée par carbonate de calcium . . . . . | 12,1        | 0,924       | 8,162                   | 18,77                                        | 3,19                  | 3,632                  | 0,4    |
| 8  | Peptone gélatinée . . . . .                                      | 14,53       | 0,56        | 6,176                   | 10,27                                        | 5,37                  | 0,533                  | 0,216  |
| 9  | Peptone de gélatine . . . . .                                    | 16,33       | 0,392       | 3,124                   | 5,30                                         | 1,87                  | 0,92                   | 0,096  |
| 10 | Peptone pancréatique de fibrine . . . . .                        | 12,8        | 3,61        | 0,508                   | 3,25                                         | 0,42                  | 4,125                  | 0,022  |
| 11 | Peptone de viande pancréatique . . . . .                         | 12,74       | 3,444       | 2,512                   | Cendres solubles dans l'eau . . . . . 2,542  |                       |                        |        |
|    |                                                                  |             |             |                         | Cendres insolubles dans l'eau . . . . . 3,21 |                       |                        |        |

<sup>(1)</sup> L'humidité dosée dans la peptone n° 2 est égale à 4.816 pour 100. Le dosage d'azote par combustion, dans la peptone n° 2 sèche, a donné 11,248 pour 100. Cette même peptone contient 0,132 pour 100 de phosphore.

<sup>(2)</sup> La peptone de sang (n° 4) ne contient pas trace de fer.

La proportion de cendres (Voir tableau II) varie suivant chaque échantillon, mais les peptones pepsiques de viande (1, 2, 5, 6, 7), sang (4), fibrine (3) en contiennent le plus; certaines en contiennent près de 20 pour 100, ce qui est énorme. Les peptones de gélatine (8, 9) se rapprochent beaucoup des peptones pancréatiques (10, 11) sous ce rapport.

Dans toutes les peptones pepsiques examinées, les cendres sont constituées

principalement par du chlorure de sodium ou de calcium provenant de la saturation de l'acide chlorhydrique ayant servi à la digestion pepsique. Elles font toujours effervescence quand on les traite par l'acide azotique.

Les cendres des peptones pancréatiques contiennent une très forte proportion de carbonates, ce qui montre que les digestions trypsiques sont faites en milieu alcalin, mais on met proportionnellement moins de soude que l'on ne met d'acide chlorhydrique dans les digestions pepsiques.

On ne trouve que très rarement, dans les digestions pepsiques, du phosphore, de la magnésie ou du fer et alors seulement à l'état de traces ; la pepsine ne solubilise pas les nucléines et les protéides métalliques.

L'examen des cendres s'est montré instructif ; en effet, sur les onze peptones examinées, cinq se sont montrées très riches en calcium, ce qui ne laisse aucun doute que, lors de leur préparation, on s'est servi ou de chaux ou de carbonate de calcium pour neutraliser les acides utilisés au cours des digestions ; si l'on rapportait les dosages aux cendres on verrait encore mieux cette particularité.

Il est d'ailleurs aisé de vérifier directement la présence du calcium en additionnant une solution de ces peptones des réactifs courants du calcium : carbonate ou oxalate ammonique ; la précipitation est très abondante.

Il nous a paru tout particulièrement intéressant de noter cette présence du calcium. On peut affirmer d'après nos résultats que tel malade, tout en prenant 25 grammes de peptone, s'administre aussi des proportions non négligeables de chlorure alcalin et souvent de chlorure de calcium.

Nous laissons à dessein de côté la question de savoir si les neutralisations par la chaux ou son carbonate sont conformes au Codex, celui-ci étant muet sur la nature et la proportion des cendres des peptones officinales ; on remarquera cependant que la peptone vendue sous le nom de peptone Codex contient à peine de calcium ; cette appellation désigne sans doute une peptone préparée selon le supplément du Codex de 1884.

---

## CONCLUSIONS

---

En résumé, des déterminations qui précèdent, on peut tirer, entre autres, les conclusions suivantes :

Parmi les composés iodés étudiés, les produits G et H, annoncés comme étant de l'iode colloïdal, n'en sont pas et constituent de véritables faux.

Les peptones iodées étudiées possèdent des constantes physiques très éloignées les unes des autres. Leur détermination permet de les différencier.

Leur composition chimique est également très dissemblable.

Une très grande partie de l'iode, la totalité même dans un cas, y est à l'état d'acide iodhydrique ou d'iodure.

La proportion d'iode substitué est très variable (de 0 à 25 pour 100), suivant le produit étudié.

L'acide iodhydrique s'y trouve en présence de fonctions amines qui peuvent saturer une proportion d'acide variable avec chaque produit.

Suivant le produit considéré, tantôt il y a excès de base, tantôt sensiblement égalité, tantôt un tiers seulement de l'acide peut être saturé.

Dans les peptones pepsiques on rencontre parfois des proportions énormes (jusqu'à 20 pour 100) de chlorure de sodium ou de calcium.

La matière organique des peptones joue un rôle important dans leurs propriétés conductrices et cryoscopiques.

Les peptones sont des mélanges en proportions variables d'espèces chimiques diverses.

La nature du protéide original et celle du ferment employé ont une importance déterminante sur la composition de la peptone obtenue (confirmation des travaux de Javillier et Guérithault).

Accessoirement, nous avons imaginé de nouveaux dispositifs pour déterminer avec plus de commodité, de sûreté et de rapidité, la conductibilité électrique des liquides et indiqué une nouvelle méthode pour contrôler le bon montage des appareils et l'exactitude des mesures.

Vu, bon à imprimer :

VU :

*Le Président du Jury,*

D. BERTHELOT.

*Le Directeur de l'École,*

L. GUIGNARD.

Vu et permis d'imprimer :

*Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,*

L. LIARD.





